

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА
МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 4

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	3 000	—	—

**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

№4

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 18.04.2024
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

- Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И.** Влияние магнитных наночастиц и хлорида цетилпиридиния на электроаналитические свойства планарных сенсоров, чувствительных к цефуроксиму и цефотаксиму 5
- Платонов И. А., Новикова Е. А., Карсункина А. С.** Модифицирование блочно-порозных систем сорбционно-активными материалами 12
- Иванников С. И., Иванов В. В., Маркин Н. С., Руслан А. В., Земскова Л. А.** Определение стратегически важных металлов в графитистых образованиях методом нейтронно-активационного анализа с калифорниевым источником 19

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Вагапов Р. К., Михалкина О. Г.** Исследование осадков при оценке причин коррозии на газовых объектах 31
- Галкин А. А., Мордовина Ю. С., Аносов М. С., Шатагин Д. А.** Исследование механических свойств и микроструктуры сварных соединений из конструкционной высокопрочной стали S690QL российского и зарубежного производства 40
- Дмитриев А. С., Кулешов А. Д., Потрахов Н. Н., Потрахов Ю. Н., Гук К. К.** Высоковольтный источник питания для установок рентгеновского контроля структуры материалов 46

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Нечаева А. В., Полянский В. А., Полянский А. М., Шалагаев В. В., Яковлев Ю. А.** Анализ причин хрупкого разрушения труб поверхностей нагрева котлов после длительной эксплуатации 53
- Хлыбов А. А., Рябов Д. А., Соловьев А. А.** Применение магнитного метода для контроля деформированного состояния образцов из стали ER308LSI, полученных методом аддитивного выращивания 66
- Стерлин А. Я., Сурков Е. А., Иванушкин И. С.** Метод расширения частотного диапазона генераторов звука для прочностных акустических испытаний 75

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

№4 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 18.04.2024
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

- Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I.** The effect of magnetic nanoparticles and cetylpyridinium chloride on the electroanalytical properties of planar sensors sensitive to cefuroxime and cefotaxime 5
- Platonov I. A., Novikova E. A., Karsunkina A. S.** Modification of block-porous systems with sorption-active materials 12
- Ivannikov S. I., Ivanov V. V., Markin N. S., Ruslan A. V., Zemskova L. A.** Determination of strategic metals in graphitic formations by the methods of neutron activation analysis with a californium source 19

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Vagapov R. K., Mikhalkina O. G.** Research of precipitations in assessing the causes of corrosion at gas facilities 31
- Galkin A. A., Mordovina Yu. S., Anosov M. S., Shatagin D. A.** Study of the mechanical properties and the microstructure of welded joints made of structural high-strength steels S690QL of Russian and foreign origin 40
- Dmitriev A. S., Kuleshov A. D., Potrakhov N. N., Potrakhov Yu. N., Guk K. K.** High-voltage power supply for x-ray control of the structure of materials 46

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Nechaeva A. V., Polyanskiy V. A., Polyanskiy A. M., Shalagayev V. V., Yakovlev Yu. A.** Root cause analysis of the brittle fracture of pipes of boiler heating surfaces after long-term operation 53
- Khlybov A. A., Ryabov D. A., Solovyov A. A.** Application of the magnetic method to control the deformed state of ER308LSI steel samples obtained by additive growing 66
- Sterlin A. Ya., Surkov E. A., Ivanushkin I. S.** Method for extending the frequency range of sound generators for strength acoustic tests 75

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/10.26896/1028-6861-2024-90-4-5-11>

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ХЛОРИДА ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ НА ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАНАРНЫХ СЕНСОРОВ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ЦЕФУРОКСИМУ И ЦЕФОТАКСИМУ

© Елена Григорьевна Кулапина^{1*}, Руслан Кямранович Мурсалов¹,
Ольга Ивановна Кулапина²

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83; *e-mail: kulapinaeg@mail.ru

² Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112; e-mail: olgakulapina@mail.ru

*Статья поступила 27 декабря 2023 г. Поступила после доработки 20 февраля 2024 г.
Принята к публикации 22 февраля 2024 г.*

Разработаны планарные потенциметрические сенсоры, чувствительные к цефалоспориновым антибиотикам — цефуроксиму и цефотаксиму. В качестве электродно-активных компонентов использованы ассоциаты тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра (I)-цефуроксим (цефотаксим). Интервалы линейности электродных функций для немодифицированных сенсоров — $1 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, угловые коэффициенты — 46 ± 6 мВ/рС, время отклика — 40 с. Показана роль магнитных наночастиц Fe_3O_4 и хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) в улучшении электроаналитических свойств сенсоров в растворах цефуроксима и цефотаксима. Найдены оптимальные соотношения модификаторов в углеродсодержащих чернилах (Fe_3O_4 :ЦПХ = 1:2,5). Определены основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров: введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси магнитных наночастиц и хлорида цетилпиридиния приводит к снижению предела обнаружения цефуроксима и цефотаксима до $1 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^{-7}$ моль/л), увеличению угловых коэффициентов (55 ± 3 мВ/рС) и интервалов линейности электродных функций ($1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), снижению времени отклика до 26 – 30 с. Адсорбция ПАВ на границе раздела фаз обеспечивает стабильность суспензии наночастиц и позволяет провести концентрирование молекул аналита. Электростатические и гидрофобные взаимодействия с ПАВ увеличивают растворимость органических соединений. Показано применение модифицированных «screen-printed» сенсоров для определения цефуроксима и цефотаксима в лекарственных препаратах и модельных водных растворах с внесенными добавками антибиотиков.

Ключевые слова: цефуроксим; цефотаксим; планарные потенциметрические сенсоры; магнитные наночастицы; хлорид цетилпиридиния; фармацевтические препараты.

THE EFFECT OF MAGNETIC NANOPARTICLES AND CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE ON THE ELECTROANALYTICAL PROPERTIES OF PLANAR SENSORS SENSITIVE TO CEFUROXIME AND CEFOTAXIME

© Elena G. Kulapina,^{1*} Ruslan K. Mursalov,¹ Olga I. Kulapina²

¹ N. G. Chernyshevsky Saratov National Research State University, 83, ul. Astrakhanskaya, Saratov, 410012, Russia; *e-mail: kulapinaeg@mail.ru

² V. I. Razumovsky Saratov State Medical University, 112, ul. Bolshaya Kazach'ya, Saratov, 410012, Russia; e-mail: olgakulapina@mail.ru

Received December 27, 2023. Revised February 20, 2024. Accepted February 22, 2024.

Planar screen-printed potentiometric sensors sensitive to cephalosporin antibiotics cefuroxime (Cefur) and cefotaxime (Ceftx) has been developed. Cefotaxime is an amphoteric antibiotic with carboxyl and aminothiazole groups (third generation), cefuroxime is an acidic antibiotic of the second generation. Tetradecylammonium associates with complex compounds silver (I)-cefuroxime (cefotaxime) were used as

electrode-active components (EAC). The linearity intervals of the electrode functions for unmodified sensors are 1×10^{-5} (1×10^{-4}) – 1×10^{-2} M, angular coefficients 46 ± 6 mV/pC, response time 40 sec. The role of magnetic nanoparticles Fe_3O_4 and cetylpyridinium chloride (CPCh) in improving the electroanalytical properties of sensors in aqueous of cefuroxime and cefotaxime is shown. Optimal ratios of modifiers in carbon-containing inks (Fe_3O_4 :CPCh = 1:2.5) were found. The main electroanalytical characteristics of the sensors are determined. The introduction of a binary mixture of magnetic nanoparticles and cetylpyridinium chloride into carbon-containing inks leads to an improvement in the electroanalytical properties of planar sensors sensitive to cefuroxime and cefotaxime: at the same time, the detection limit of 1×10^{-6} (1×10^{-7} M) decreases, angular coefficients (55 ± 3 mV/pC) and linearity intervals of the electrode functions (1×10^{-6} – 1×10^{-2} M), response time 26 – 30 sec. The adsorption of surfactants at the interface ensures the stability of the suspension of nanoparticles and allows the concentration of analyte molecules. Electrostatic and hydrophobic interactions of surfactants increase the solubility of organic compounds. The use of modified screen-printed sensors for the determination of cefuroxime and cefotaxime in medicinal preparations and model aqueous with added antibiotics is shown.

Keywords: cefuroxime; cefotaxime; planar screen-printed sensors; magnetic nanoparticles; cetylpyridinium chloride (CPCh); pharmaceuticals.

Введение

Цефуроксим — цефалоспориновый антибиотик второго поколения для перорального и парентерального применения с широким спектром противомикробного действия (нарушает синтез клеточной стенки бактерий): он высокоактивен в отношении грамположительных микроорганизмов, включая штаммы, устойчивые к пенициллинам. Цефотаксим — новый полусинтетический β -лактамный антибиотик третьего поколения, активный в отношении грамположительных, грамотрицательных и анаэробных бактерий, вызывающих разнообразные инфекции [1].

Антибиотики могут обладать токсическим действием, которое проявляется в форме поражений почек, печени, слухового нерва, ЦНС, поэтому определение содержания антибиотиков в различных промышленных, медицинских, химических и биологических объектах является актуальной задачей.

Цефалоспориновые антибиотики обычно определяют спектрометрическими [2 – 9] или хроматографическими методами [10 – 15], а также с использованием пьезосенсоров [16, 17]. Для экспрессного определения антибиотиков в лекарственных препаратах и биологических средах перспективно применение потенциометрических сенсоров [18 – 22]. Круг анализируемых объектов включает фармацевтические препараты [6, 7, 12, 18, 19], ротовую жидкость [19] и другие биологические среды [14, 22].

Для определения цефалоспориновых антибиотиков предложены немодифицированные и модифицированные твердоконтактные и планарные сенсоры [18, 19] на основе ассоциатов тетраалкиламмония с комплексными соединениями серебра (I)- β -лактама. В качестве модификаторов чаще всего используют наночастицы, которые улучшают взаимодействие с аналитом, в частности, наночастицы оксидов металлов [23] или магнетита Fe_3O_4 [24]. Поверхностно-активные веще-

ства (ПАВ) используют в электрохимических сенсорах для повышения их чувствительности и селективности [25 – 42]. Исследовано влияние ПАВ различных типов на электрохимические свойства вольтамперометрических сенсоров, чувствительных к фенольным соединениям [25] и флавоноидам [26], на свойства модифицированных графитовых электродов для определения паклитаксела [28], рибофлавина [29], допамина [30], на свойства электродов на основе графеновой пасты для определения катехола, резорцина [32], триметоприма [35], рибофлавина [40], ванилина [41], ципрофлоксацина и эстриола [42], а также на свойства планарных сенсоров для определения эстриола в присутствии ципрофлоксацина [31], эритромицина [36] и антрона [37].

Цель настоящего исследования заключалась в оценке влияния магнитных наночастиц Fe_3O_4 и хлорида цетилпиридиния на электроаналитические свойства планарных потенциометрических сенсоров, чувствительных к цефотаксиму и цефуроксиму.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реактивы. В работе использованы препараты цефотаксима (АО «Биохимик», г. Пенза) и цефуроксима («Красфарма», г. Красноярск) — порошки для приготовления растворов для инъекций по 1000 мг во флаконе.

На рис. 1 приведены формулы исследуемых антибиотиков.

В работе использовали 0,01 М растворы антибиотиков в дистиллированной воде, приготовленные по точным навескам, растворы с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л готовили последовательным разбавлением.

В качестве электродно-активных компонентов (ЭАК) для сенсоров, селективных к β -лактамным антибиотикам, использованы ассоциаты тетрадециламмония с комплексными соедине-

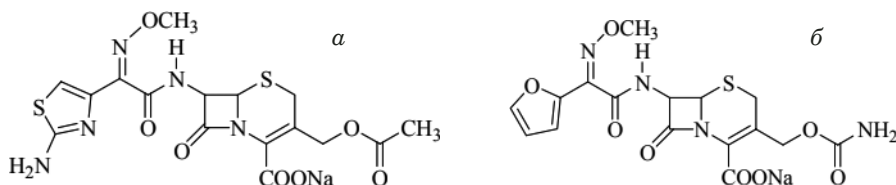
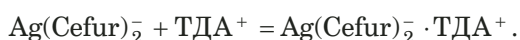


Рис. 1. Химические формулы цефотаксима (натрия (6R,7R)-3-[(ацетилокси)метил]-7-[[Z]-2-(2-амино-1,3-тиазолил-4)-2-(метоксиимино)ацетил]амино]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]окт-2-ен-2-карбоксилат) (а) и цефуросима (натрия (6R,7R)-3-[(карбамоилокси)метил]-7-[[Z]-2-(фуранил)-2-(метоксиимино)ацетил]амино]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]окт-2-ен-2-карбоксилат) (б)

Fig. 1. Chemical formulas of cefotaxime (sodium (6R,7R)-3-[(acetyloxy)methyl]-7-[[Z]-2-(2-amino-1,3-thiazolyl-4)-2-(methoxyimino)acetyl]amino]-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-en-2-carboxylate) (a) and cefuroxime (sodium (6R,7R)-3-[(carbamoyloxy)methyl]-7-[[Z]-2-(2-furyl)-2-(methoxyimino)acetyl]amino]-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-en-2-carboxylate) (b)

ниями серебра (I) с цефуросимом (Cefur) или цефотаксимом (Ceftx), $C_{\text{эак}} = 2\%$.

Синтез ЭАК осуществляли по реакции:



В работе исследовали как немодифицированные, так и модифицированные магнитными наночастицами или бинарными смесями хлорида цетилпиридиния и наночастиц планарные «screen-printed» сенсоры, получение которых описано в работе [43].

Для стабилизации электродных потенциалов планарных сенсоров использовали магнитные наночастицы Fe_3O_4 ($d = 8$ нм), синтезированные на кафедре аналитической химии и химической экологии СГУ, и хлорид цетилпиридиния (ОАО «Реактив», Санкт-Петербург) в соотношении ЭАК: $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1:1$, Fe_3O_4 :ЦПХ = 1:5,5 – 1:0,5

Подготовка сенсоров к работе. Перед проведением измерений планарные сенсоры кондиционировали в течение часа в 0,001 М растворах соответствующих антибиотиков.

Для измерения ЭДС планарных сенсоров использовали следующие электрохимические цепи:

$\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{насыщ}}//\text{исследуемый раствор}/\text{углеродсодержащие чернила}$,

$\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{насыщ}}//\text{исследуемый раствор}/\text{модификатор}/\text{углеродсодержащие чернила}$.

ЭДС цепи измеряли с помощью иономера И-160 МП при температуре 20 ± 3 °С (погрешность измерения ЭДС — ± 1 мВ), электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Измерения ЭДС в анализируемых растворах проводили от меньшей концентрации к большей.

Время установления стационарного потенциала (время отклика τ) сенсоров определяли при скачкообразном изменении концентраций растворов антибиотиков на порядок величины. Измерения проводили в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л согласно рекомендациям ИЮПАК. Ионную силу $\mu = 0,1$ создавали добавлением 0,1 М раствора хлорида натрия.

Значение pH растворов контролировали с помощью pH-метра рХ 150 ХП со стеклянным ЭСЛ-63-07 и хлоридсеребряным ЭВМ-1МЗ электродами; для этой цели также использовали универсальные индикаторные бумаги pH 0 – 12.

Определение антибиотиков в модельных растворах, лекарственных препаратах проводили способом градуировочного графика, правильность результатов анализа контролировали методом «введено – найдено».

Обсуждение результатов

Цефуросим — антибиотик кислотного типа, который полностью диссоциирует при pH 5, цефотаксим — амфотерный антибиотик, имеющий в своей структуре карбоксильную и аминотиазольную группы: он существует в виде катиона в сильнокислой среде, цвиттер-иона — в слабокислой и аниона — в нейтральной и слабощелочной [44].

В растворах β -лактамовых антибиотиков планарные сенсоры имеют достаточно широкий интервал линейности, низкий предел обнаружения и небольшой дрейф потенциала. Сенсоры на основе $[\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2]\text{TDA}$ могут быть использованы в качестве универсальных для определения цефалоспориновых антибиотиков в водных и биологических средах.

Чувствительность планарных сенсоров к цефуросиму. Немодифицированные сенсоры на основе $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$ в растворах цефуросима характеризуются линейным диапазоном электродных функций $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 2) с угловыми коэффициентами 46 ± 6 мВ/рС, пределом обнаружения $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л и временем отклика 40 с.

Показано, что немодифицированные сенсоры обладают стабильными электрохимическими и операционными характеристиками в течение 2 мес.

Электроаналитические характеристики модифицированных планарных сенсоров для определения цефуросима. На рис. 3 представлены

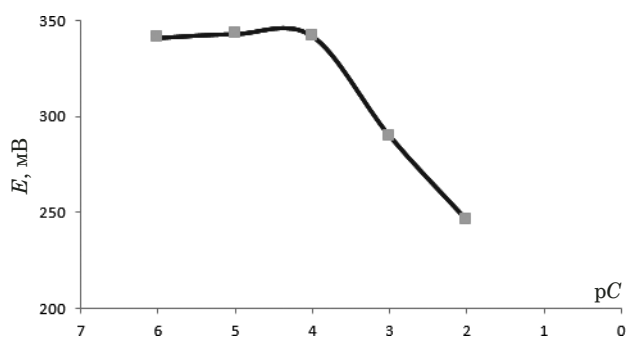


Рис. 2. Электродная функция немодифицированного планарного сенсора на основе $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$ в растворах цефуроксима

Fig. 2. Electrode function of an unmodified planar sensor based on $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$ in cefuroxime solutions

электродные функции модифицированных сенсоров с различным содержанием ЦПХ.

В табл. 1 представлены электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных планарных сенсоров в водных растворах цефуроксима.

Из табл. 1 видно, что введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси магнитных наночастиц и хлорида цетилпиридиния приводит к улучшению электроаналитических свойств планарных сенсоров, чувствительных к цефуроксиму: при этом снижается его предел обнаружения до $1 \cdot 10^{-6}$ ($1 \cdot 10^{-7}$) моль/л, увеличиваются угловые коэффициенты (57 ± 3 мВ/рС) и интервалы линейности электродных функций ($1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), сокращается время отклика (26 – 30 с). Найденное оптимальное соотношение содержаний модификаторов в углеродсодержащих чернилах составляет $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{ЦПХ} = 1:2,5$. Наночастицы способствуют взаимодействию с антибиотиками благодаря своим электронным, химическим, физическим свойствам, а также большей площади поверхности [45]. Модификаторы осуществляют функции медиатора электронного переноса, снижают сопротивление мембран в два раза, обеспечивают увеличение удель-

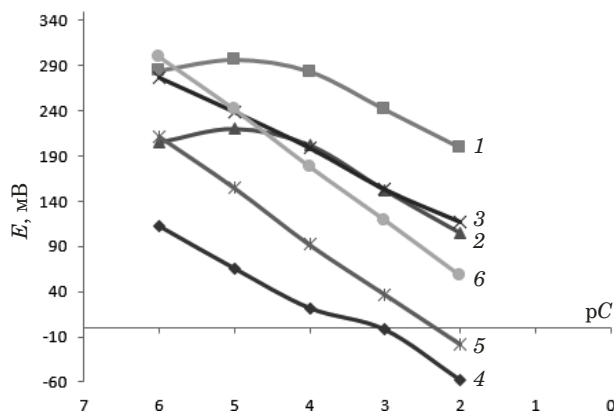


Рис. 3. Электродные функции планарных сенсоров для определения цефуроксима: немодифицированных (1), модифицированных наночастицами Fe_3O_4 (2), наночастицами Fe_3O_4 с содержанием 1 (3), 2,5 (4), 4 (5), 5,5 % (6) ЦПХ

Fig. 3. Electrode functions of cefuroxime-selective planar sensors: unmodified (1), modified by Fe_3O_4 nanoparticles (2), Fe_3O_4 nanoparticles containing 1 (3), 2.5 (4), 4 (5), 5.5% (6) CPCh

ной поверхности сенсоров. Использование ПАВ в качестве сомодификаторов приводит к стабилизации дисперсий наночастиц, концентрированию молекул аналитов на электродной поверхности за счет электростатического взаимодействия или гидрофобного взаимодействия углеводородных фрагментов в структуре ПАВ с гидрофобными молекулами аналитов, что приводит к снижению предела обнаружения аналита [25, 26, 38].

Электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных планарных сенсоров в растворах цефотаксима. Изучены электроаналитические свойства планарных сенсоров на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра (I)-цефотаксим — немодифицированных, модифицированных магнитными наночастицами Fe_3O_4 и их смесями с хлоридом цетилпиридиния (рис. 4, табл. 2).

Из рис. 4 и табл. 2 видно, что добавление модификаторов повышает угловые коэффициенты

Таблица 1. Электроаналитические характеристики планарных сенсоров для определения цефуроксима, немодифицированных и модифицированных наночастицами Fe_3O_4 с различным содержанием ЦПХ и без него ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 1. Electroanalytical characteristics of planar cefuroxime-selective unmodified and modified by Fe_3O_4 nanoparticles with different content of CPCh or without it ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер сенсора	Модификатор	Линейный диапазон электродных функций, моль/л	$S \pm \Delta S$, мВ/рС	C_{\min} , моль/л	τ , с
1	—	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	46 ± 6	$1,3 \cdot 10^{-5}$	40
2	Наночастицы Fe_3O_4	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	49 ± 3	$1,1 \cdot 10^{-5}$	34
3	Наночастицы Fe_3O_4 , ЦПХ 1,0 %	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	51 ± 4	$7,5 \cdot 10^{-7}$	36
4	Наночастицы Fe_3O_4 , ЦПХ 2,5 %	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	57 ± 3	$6,8 \cdot 10^{-7}$	30
5	Наночастицы Fe_3O_4 , ЦПХ 4,0 %	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	55 ± 3	$5,4 \cdot 10^{-7}$	26
6	Наночастицы Fe_3O_4 , ЦПХ 5,5 %	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	60 ± 3	$8,3 \cdot 10^{-7}$	30

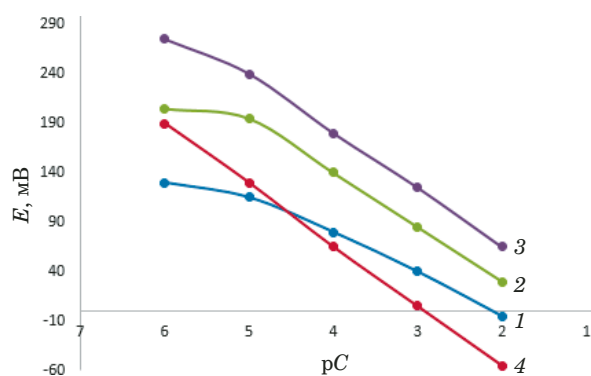


Рис. 4. Электродные функции планарных сенсоров для определения цефотаксима: немодифицированных (1), модифицированных наночастицами Fe_3O_4 (2), наночастицами Fe_3O_4 с содержанием 1 (3) и 2,5 % ЦПХ (4)

Fig. 4. Electrode functions of planar cefotaxime-selective sensors unmodified (1), modified by Fe_3O_4 nanoparticles (2), Fe_3O_4 nanoparticles containing 1 (3) and 2.5% CPCh (4)

электродных функций, сокращает время отклика сенсоров и снижает предел обнаружения цефотаксима. Оптимальные концентрации: ЭАК — 2 %, магнитных наночастиц — 2 %, ЦПХ — 2,5 %, соотношение содержаний магнитных наночастиц и ЦПХ составляет 1:2,5.

На рис. 5 представлена зависимость ЭДС планарных сенсоров на основе ассоциатов $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}$ модифицированных смесью магнитных наночастиц Fe_3O_4 с ЦПХ, от концентрации цефотаксима.

Для установления дрейфа потенциала и срока службы регистрировали электродные функции сенсоров в растворах цефотаксима во времени: дрейф потенциала составил 3 – 5 мВ/сут для всех исследуемых сенсоров, срок службы — 1,5 мес для немодифицированных и 2 мес для модифицированных.

Таким образом, модифицированные сенсоры на основе различных активных компонентов $[\text{Ag}(\text{Cefur})_2]\text{TDA}$ и $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}$ в растворах цефотаксима обладают практически одинаковыми электроаналитическими характеристиками.

Адсорбция ПАВ на границе раздела фаз обеспечивает стабильность суспензии наночастиц в водных средах. Электростатические и гидрофоб-

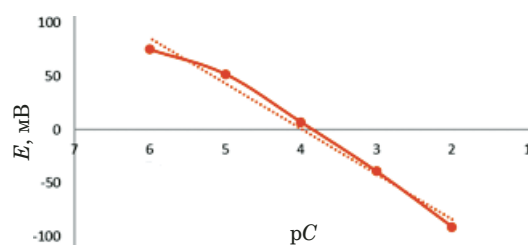


Рис. 5. Зависимость ЭДС планарных сенсоров на основе $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}$, модифицированных смесью магнитных наночастиц Fe_3O_4 с ЦПХ, от концентрации цефотаксима

Fig. 5. Dependence of the electromotive force (EMF) of planar sensors based on $[\text{Ag}(\text{Ceftx})_2]\text{TDA}$ modified by a mixture of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with CPCh on the cefotaxime concentration

ные взаимодействия ПАВ с молекулами органических соединений обеспечивают достаточную растворимость последних. Адсорбция ПАВ позволяет провести концентрирование молекул аналита [25, 26, 38].

Проведено экспрессное определение цефуроксима (цефотаксима) в лекарственных препаратах. Относительная погрешность определения не превышает 10 % для модифицированных магнитными наночастицами и хлоридом цетилпиридиния планарных сенсоров (табл. 3).

Полученные данные свидетельствуют о применимости исследуемых сенсоров для экспрессного определения цефуроксима (цефотаксима) в модельных водных растворах лекарственных препаратов.

Заключение

Показано влияние модификаторов — магнитных наночастиц Fe_3O_4 и хлорида цетилпиридиния — на электроаналитические свойства потенциометрических «screen-printed» сенсоров в растворах цефуроксима и цефотаксима. Внесение наночастиц оксида железа (II, III) в углеродосодержащие чернила приводит к стабилизации электродных потенциалов, что обусловлено синергетическим эффектом магнитных свойств наночастиц и проводящих свойств графитовых

Таблица 2. Электроаналитические характеристики планарных сенсоров для определения цефотаксима, немодифицированных и модифицированных наночастицами Fe_3O_4 с различным содержанием ЦПХ и без него ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 2. Electroanalytical characteristics of planar cefotaxime-selective sensors, unmodified and modified by Fe_3O_4 nanoparticles with different content of CPCh or without it ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер сенсора	Модификатор	Линейный диапазон электродных функций, моль/л	$S \pm \Delta S$, мВ/pC	τ , с ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	C_{\min} , моль/л
1	—	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	37 ± 8	~40	$4,9 \cdot 10^{-5}$
2	Наночастицы Fe_3O_4	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	46 ± 4	~36	$5,1 \cdot 10^{-6}$
3	Наночастицы Fe_3O_4 + ЦПХ (1 %)	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	56 ± 3	~30	$9,4 \cdot 10^{-7}$
4	Наночастицы Fe_3O_4 + ЦПХ (2,5 %)	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	58 ± 3	~30	$1,2 \cdot 10^{-7}$

Таблица 3. Результаты потенциометрического определения цефуроксима в растворах лекарственного препарата ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Results of potentiometric cefuroxime determination in drug solutions ($n = 3$; $P = 0.95$)

Введено m , мг/25 мл	Найдено $m_{cp} \pm \Delta m$, мг/25 мл	S_r	D , %
1,0	0,9 \pm 0,1	0,05	10,0
5,3	5,1 \pm 0,4	0,03	3,8
21,2	20,5 \pm 0,9	0,06	3,3

чернил. Для стабилизации коллоидного магнетита использован хлорид цетилпиридиния.

Установлен оптимальный состав углеродсодержащих чернил исследуемых планарных сенсоров для улучшения их электроаналитических свойств.

Определены электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных магнитными наночастицами и хлоридом цетилпиридиния планарных потенциометрических сенсоров, чувствительных к цефуроксиму и цефотаксиму. Установлено, что введение модификаторов способствует увеличению интервалов линейности и угловых коэффициентов электродных функций, сокращению времени установления стационарного потенциала и снижению пределов обнаружения антибиотиков.

Благодарности

Авторы выражают благодарность научной группе заслуженного деятеля науки РФ д.х.н. профессора С. Н. Штыкова за предоставленные образцы магнитных наночастиц.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Mashkovsky M. D. Medicines. — Moscow: Novaya volna, 2021. — 1216 p. [in Russian].
- Kryuk T. V., Tyurina T. G., Kudryavtseva T. A. Spectrophotometric determination of cephalosporin antibiotics of the third generation by reaction with Cu (II) / Vestn. DonNU. Ser. A. Estestv. Nauki. 2021. N 1. P. 78 – 82 [in Russian].
- Sharaf Y. A., Ibrahim A. E., El Deeb S., Sayed R. A. Green chemometric determination of cefotaxime sodium in the presence of its degradation impurities using different multivariate data processing tools; GAPI and AGREE greenness evaluation / Molecules. 2023. Vol. 28. N 5. P. 2187 – 2204. DOI: 10.3390/molecules28052187
- Humeidy I. T. Spectrophotometric determination of cefotaxime sodium in pharmaceutical formulations / Mater. Today: Proc. 2021. Vol. 47. Part 17. P. 6043 – 6049. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.004

- Nayif S., Alhabbo D. Indirect spectrophotometric determination of cefotaxime using N-bromosuccinimide and crystal violet dye / AIP Conf. Proc. 2023. Vol. 2414. N 1. 050043. DOI: 10.1063/5.0118286
- Abood N. K. New spectroscopic estimation of cefotaxime in pure and pharmaceutical formulation using environmental-friendly method / J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 1853. N 1. 012023. DOI: 10.1088/1742-6596/1853/1/012023
- Mahrouse M. A., Elwy H. M., Salem E. M. Simultaneous determination of cefixime and erdosteine in combined dosage form using validated spectrophotometric methods / Spectrochim Acta, Part A. 2020. Vol. 241. 118647. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118647
- Basavaraj H., Mruthyunjayaswamy B. H. M. An experimental design approach for validation and optimisation of spectrophotometric determination of cefixime in pharmaceutical dosage form / Indian J. Pharm. Sci. 2022. Vol. 84. N 1. P. 115 – 120. DOI: 10.36468/pharmaceutical-sciences.902
- Abood N. K., Hassan M. J. M., Al-Da'amy M. A. Determination of cefixime using batch, cloud point extraction and flow injection as new spectrophotometric methods / Al-Mustansiriyah J. Sci. 2019. Vol. 30. N 3. P. 28 – 37. DOI: 10.23851/mjs.v30i3.648
- Al-Hakkani M. F. HPLC analytical method validation for determination of cefotaxime in the bulk and finished pharmaceutical dosage form / SCE. 2020. Vol. 1. N 1. P. 33 – 42. DOI: 10.37256/sce.112020199.33-42
- Anwer E. T., Porwal O., Dudhe R. Development and validation of RP-HPLC method for estimation of cefotaxime sodium in bulk and formulation / Res. J. Pharm. Technol. 2022. Vol. 15. N 7. P. 3114 – 3118. DOI: 10.52711/0974-360X.2022.00521
- Nepal U., Panthi V. K., Chaudhary N. P., Chaudhary S. A Validated RP-HPLC method for simultaneous determination of cefixime and clavulanic acid powder in pediatric oral suspension / Int. J. Anal. Chem. 2022. Vol. 2022. N 4. P. 1 – 10. DOI: 10.1155/2022/8331762
- Reçber T., Özkan E., Nemutlu E., Kir S. Simultaneous determination of cefixime, cefdinir and clavulanic acid by high performance liquid chromatography / Pharm. Chem. J. 2021. Vol. 54. N 11. P. 1186 – 1191. DOI: 10.1007/s11094-021-02341-z
- Bellouard R., Deslandes G., Morival C., et al. Simultaneous determination of eight β -lactam antibiotics in human plasma and cerebrospinal fluid by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 178. 112904. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.112904
- Magréault S., Leroux S., Touati J., et al. UPLC/MS/MS assay for the simultaneous determination of seven antibiotics in human serum — Application to pediatric studies / J. Pharm. Biomed. Anal. 2019. Vol. 174. P. 256 – 262. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.03.004
- Zyablov A. N., Shapovalova A. A. Determination of the residual amounts of cefotaxime in liquid media using piezoelectric sensors / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 2. P. 15 – 20 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-2-15-20
- Shapovalova A. A., Zyablov A. N. Identification of cefazolin and cefotaxime in liquid media using modified piezoelectric sensors / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2021. Vol. 21. N 5. P. 755 – 763 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3782
- Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D. Screen-printed potentiometric sensors based on carbon materials for determining cefotaxime and cefuroxime / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 2. P. 231 – 237. DOI: 10.1134/S1061934820020100
- Kulapina E. G., Tyutlikova M. S., Kulapina O. I., Dubasova A. E. Solid-contact potentiometric sensors for the determination of some cephalosporin antibiotics in pharmaceuticals and oral fluid / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 1. S52 – S58. DOI: 10.1134/S1061934819070128
- Saleh G. A., Badr I. H. A., Nour El-Deen D. A. M., Derayea S. M. Novel potentiometric sensor for the selective determination of cefotaxime sodium and its application to pharmaceutical analysis / IEEE Sensors J. 2020. Vol. 20. N 7. P. 3415 – 3422. DOI: 10.1109/jsen.2019.2960034

21. **Duan M., He X., Zhang Q., Zheng B.** A highly sensitive cefotaxime electrochemical detection technique based on graphene quantum dots / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2022. Vol. 17. N 7. 220729. DOI: 10.20964/2022.07.06
22. **Darabi R., Shabani-Nooshabadi M.** Development of an amplified nanostructured electrochemical sensor for the detection of cefixime in pharmaceuticals and biological samples / *J. Pharm Biomed Anal.* 2022. Vol. 212. 114657. DOI: 10.1016/j.jpba.2022.114657
23. **Shawky A. M., El-Tohamy M. F.** Highly functionalized modified metal oxides polymeric sensors for potentiometric determination of letrozole in commercial oral tablets and biosamples / *Polymers.* 2021. Vol. 13. N 9. P. 1384 – 1401. DOI: 10.3390/polym13091384
24. **Shabani R., Rizi Z. L., Moosavi R.** Selective potentiometric sensor for isoniazid ultra-trace determination based on Fe₃O₄ nanoparticles modified carbon paste electrode (Fe₃O₄/CPE) / *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. Vol. 14. N 3. P. 241 – 249.
25. **Ziyatdinova G. K., Zhupanova A. S., Budnikov G. K.** Electrochemical sensors for the simultaneous detection of phenolic antioxidants / *J. Anal. Chem.* 2022. Vol. 77. N 2. P. 155 – 172. DOI: 10.1134/S1061934822020125
26. **Ziyatdinova G. K., Zakharova S. P., Ziganshina E. R., Budnikov G. K.** Voltammetric determination of flavonoids in medical plant materials using electrodes modified by cerium dioxide nanoparticles and surfactants / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. N 8. P. 816 – 824. DOI: 10.1134/S106193481908015X
27. **Unal D. N., Yildirim S., Kurbanoglu S., Uslu B.** Current trends and roles of surfactants for chromatographic and electrochemical sensing / *TrAC.* 2021. Vol. 144. 116418. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116418
28. **Gowda J. I., Hanabaratti R., Tuwar S.** MWCNT modified glassy carbon electrode in presence of cationic surfactant for the electro-analysis of paclitaxel / *Results Chem.* 2021. Vol. 3. N 4. 100243. DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100243
29. **Tigari G., Manjunatha J. G.** A surfactant enhanced novel pencil graphite and carbon nanotube composite paste material as an effective electrochemical sensor for determination of riboflavin / *J. Sci. Adv. Mater. Dev.* 2020. Vol. 5. N 1. P. 56 – 64. DOI: 10.1016/j.jsamd.2019.11.001
30. **Uppachai P., Srijaranai S., Poosittsak S., et al.** Supramolecular electrochemical sensor for dopamine detection based on self-assembled mixed surfactants on gold nanoparticles deposited graphene oxide / *Molecules.* 2020. Vol. 25. N 11. 2528. DOI: 10.3390/molecules25112528
31. **Hareesha N., Manjunatha J. G.** Surfactant and polymer layered carbon composite electrochemical sensor for the analysis of estriol with ciprofloxacin / *Mater. Res. Innovations.* 2020. Vol. 24. N 6. P. 349 – 362. DOI: 10.1080/14328917.2019.1684657
32. **Manjunatha J. G.** A surfactant enhanced graphene paste electrode as an effective electrochemical sensor for the sensitive and simultaneous determination of catechol and resorcinol / *Chem. Data Coll.* 2020. Vol. 25. 100331. DOI: 10.1016/j.cdc.2019.100331
33. **Patil V. B., Malode S., Suresh M., et al.** Graphene sheet-based electrochemical sensor with cationic surfactant for sensitive detection of atorvastatin / *Sensors International.* 2022. Vol. 3. N 11. 100198. DOI: 10.1016/j.sintl.2022.100198
34. **Congur G., Dudu Gül Ü.** Phenol monitoring in water samples using an inexpensive electrochemical sensor based on pencil electrodes modified with DTAB surfactant / *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. N 3. 105804. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105804
35. **Patil V. B., Ilager D., Tuwar S., et al.** Nanostructured ZnO-based electrochemical sensor with anionic surfactant for the electroanalysis of trimethoprim / *Bioengineering.* 2022. Vol. 9. N 10. 521. DOI: 10.3390/bioengineering9100521
36. **Veseli A., Mullallari F., Balidemaj F., et al.** Electrochemical determination of erythromycin in drinking water resources by surface modified screen-printed carbon electrodes / *Microchem. J.* 2019. Vol. 148. P. 412 – 418. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.086
37. **Prinith N. S., Manjunatha J. G.** Surfactant modified electrochemical sensor for determination of anthrone — a cyclic voltammetry / *Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 2. N 3. P. 408 – 416. DOI: 10.1016/j.mset.2019.05.004
38. **Ziyatdinova G., Ziganshina E., Budnikov H.** Electrooxidation of morin on glassy carbon electrode modified by carboxylated single-walled carbon nanotubes and surfactants / *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 145. P. 209 – 216. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.062
39. **Ali T. A., Abd-Elal A. A., Mohamed G. G.** Screen-printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu (II) in different water samples / *Microchem. J.* 2021. Vol. 160. 105693. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105693
40. **Tigari G., Manjunatha J. G., Raril C., Hareesha N.** Determination of riboflavin at carbon nanotube paste electrodes modified with an anionic surfactant / *ChemistrySelect.* 2019. Vol. 4. N 7. P. 2168 – 2173. DOI: 10.1002/slct.201803191
41. **Raril C., Manjunatha J. G.** A simple approach for the electrochemical determination of vanillin at ionic surfactant modified graphene paste electrode / *Microchem. J.* 2020. Vol. 154. 104575. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104575
42. **Pushpanjali P. A., Manjunatha J. G., Shreenivas M. T.** The electrochemical resolution of ciprofloxacin, riboflavin and estriol using anionic surfactant and polymer-modified carbon paste electrode / *ChemistrySelect.* 2019. Vol. 4. P. 13427 – 13433. DOI: 10.1002/slct.201903897
43. **Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I., et al.** Modified planar sensors for cefepime determination / *Industr. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 3. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-5-13
44. **Alekseev V. G.** Bioinorganic chemistry of penicillins and cephalosporins. — Tver': Izd. TGU, 2009. — 104 p. [in Russian].
45. **Budnikov G. K., Yevtyugin G. A., Maistrenko V. N.** Modified electrodes in chemistry, biology, medicine. — Moscow: Binom, 2009. — 331 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-12-18>

МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЛОЧНО-ПОРОЗНЫХ СИСТЕМ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

© Игорь Артемьевич Платонов*, Екатерина Анатольевна Новикова,
Алеся Сергеевна Карсункина

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, Россия, 443086, г. Самара, Московское ш., д. 34; *e-mail: platonov.ia@ssau.ru

*Статья поступила 1 декабря 2023 г. Поступила после доработки 20 февраля 2024 г.
Принята к публикации 22 февраля 2024 г.*

Изготовлены образцы модифицированных сорбционно-активными материалами блочно-порозных систем, различающиеся материалом основы (алюминий марки АД1 и сталь марки X20N80) и порозностью (0,6 и 0,75). Перед нанесением слоя сорбционно-активного материала на поверхности блочного образца был сформирован адсорбционный слой путем химического (для алюминия) и термического (для стали) оксидирования. В качестве модификаторов использовали активный уголь БАУ, Полисорб-1 и полиметилсилоксан как связующий компонент. При исследовании морфологии поверхности установлено, что наиболее равномерное распределение частиц сорбционно-активного материала наблюдается для Полисорба-1 на стальной поверхности. Для сравнения сорбционных характеристик полученных сорбционных систем при концентрировании летучих органических соединений были оценены степени извлечения при концентрировании и десорбции с использованием стандартной газовой смеси гексана с концентрацией 0,7 мг/л. Степени извлечения для исследуемых образцов сопоставимы с порошкообразными сорбентами и различаются в зависимости от массы нанесенного сорбционно-активного материала. Установлено, что наибольшие степени извлечения (61 %) достигнуты для образцов сорбционных систем с нанесенными на поверхность Полисорбом-1 и полиметилсилоксаном, так как оба вещества проявляют сорбционную активность по отношению к летучим органическим соединениям. При пятикратном использовании образцов сорбционных систем показано, что снижения степени извлечения при сорбции и десорбции не происходит, что говорит об эффективности их многократного использования.

Ключевые слова: сорбционные системы; концентрирование; Полисорб-1; блочно-порозный материал; летучие органические соединения; активный уголь БАУ; полиметилсилоксан.

MODIFICATION OF BLOCK-POROUS SYSTEMS WITH SORPTION-ACTIVE MATERIALS

© Igor A. Platonov*, Ekaterina A. Novikova, Alesya S. Karsunkina

Acad. S. P. Korolev Samara National Research University, 34, Moskovskoe sh., Samara, 443086, Russia;
*e-mail: platonov.ia@ssau.ru

Received December 1, 2023. Revised February 20, 2024. Accepted February 22, 2024.

The possibility of getting block-porous systems modified with sorption-active materials for the determination of volatile organic compounds was considered. The prepared samples of the block-porous systems differ in the base material (AD1 aluminum and X20N80 steel) and porosity (0.6 and 0.75). Before applying a layer of sorption-active material on the surface of the block sample, an adsorption layer was formed by chemical (for aluminum) oxidation and thermal (for steel) oxidation. Activated carbon BAU, Polysorb-1 and polymethylsiloxane as a binding agent were used as modifiers. When studying the surface morphology, it was found that the most uniform distribution of particles of the sorption-active material is observed for Polysorb-1 on the steel surface. To compare the sorption characteristics of the resulting sorption systems, the degree of recovery during concentration and desorption using a standard gas mixture of hexane with a concentration of 0.7 mg/liter was assessed. The values of the recovery degree for the studied samples are comparable to those of powdered sorbents and differ depending on the amount of the applied active layer. It is shown that the highest recovery degree (61%) is achieved for samples of sorption systems with Polysorb-1 and polymethylsiloxane applied to the surface, since both substances exhibit sorption activity towards volatile organic compounds. Moreover, it is shown that when samples of sorption systems

were used even five times, there was no decrease in the degree of extraction during sorption and desorption, which indicates the effectiveness of their repeated use.

Keywords: sorption systems; concentration; Polysorb-1; block-porous material; volatile organic compounds; BAU activated carbon; polymethylsiloxane.

Введение

На сегодняшний день эколого-аналитический контроль воздушных сред, а также создание методик определения загрязнителей различного рода являются актуальными направлениями исследований. Одной из стадий при определении токсичных соединений в атмосферном воздухе является концентрирование, так как содержание загрязнителей может составлять 0,1 – 0,5 мг/м³.

Сорбционное концентрирование характеризуется такими преимуществами, как возможность сочетания с последующими методами анализа, дешевизна, высокая избирательность разделения, возможность миниатюризации сорбционных систем (СС) концентрирования, высокий коэффициент концентрирования и др. [1, 2]. При сорбционном концентрировании в качестве сорбентов обычно используют объемно-пористые материалы, которые, в свою очередь, должны обладать такими характеристиками, как высокая скорость восстановления сорбционных свойств, устойчивость к химическим и механическим воздействиям, экономическая эффективность, высокая площадь поверхности [3].

Несмотря на это, существенными недостатками применения мелкодисперсных материалов служат увеличение гидро- и газодинамического сопротивления и низкая скорость массообменных процессов, что ограничивает использование таких материалов для решения практических задач. Альтернативой является применение поверхностно-слоистых сорбентов [4 – 9], в частности, блочно-порозных конструкций с нанесенным на поверхность сорбционно-активным материалом.

Блочно-порозная система, известная также как «металлорезина», разработана учеными Самарского университета и получила свое название благодаря сочетанию свойств двух материалов. Для получения блочно-порозного образца используют дозированную по весу металлическую проволоку, спиралевидные заготовки которой прессуют до блока, а сам материал наделен демпфирующими свойствами, которые соотносятся со свойствами резины. Высокие значения удельной площади поверхности и возможность варьирования порозности обуславливают широкое использование образцов блочно-порозного типа для улавливания летучих соединений.

Известно применение таких систем в качестве демпфирующего и шумоподавляющего ма-

териала, носителя для микро- и наночастиц катализаторов, а также в качестве сорбционных систем для определения высококипящих органических соединений [10 – 14]. Особенности блочно-порозных систем являются возможность изменения порозности и, соответственно, газодинамического сопротивления слоя материала, а также модифицирования поверхности путем нанесения полимерного сорбционно-активного материала [15] или оксидирования различными методами.

В данной работе для создания сорбционных систем в качестве сорбционно-активных материалов выбраны активный уголь БАУ и Полисорб-1, обладающие большой удельной площадью поверхности, что объясняет их широкое применение для улавливания органических примесей из газовых смесей, в том числе из атмосферного воздуха.

Экспериментальная часть

Были изготовлены сорбционные системы двух типов: на основе алюминия и на основе стали согласно методике [15]. Полученные экспериментальные образцы (ЭО) различались материалом основы и порозностью.

Порозность образца П была рассчитана по формуле:

$$\Pi = 1 - V_{\text{пр}}/V_{\text{бл}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{пр}}$ — объем проволоки, мм³; $V_{\text{бл}}$ — объем блока сорбционной системы, мм³,

$$V_{\text{бл}} = V_{\text{пр}}/(1 - \Pi) = h_{\text{бл}}\pi D^2/4, \quad (2)$$

где Π — порозность блока; $h_{\text{бл}}$ — высота блока сорбционной системы, мм; D — диаметр блока сорбционной системы, мм,

$$h_{\text{бл}} = \frac{4V_{\text{пр}}}{\pi D^2}. \quad (3)$$

Основные параметры ЭО блочно-порозных систем представлены в табл. 1.

Подготовка поверхности ЭО заключалась в образовании пористого оксидного слоя: для алюминиевых блоков — путем химического оксидирования в 5 %-ном щелочном растворе при комнатной температуре, для блоков на основе стали — путем термического оксидирования в те-

Таблица 1. Параметры блочно-порозных систем**Table 1.** Parameters of block-porous systems

Параметр	Алюминиевые образцы		Стальные образцы
Марка сплава	АД1		X20H80
Диаметр блока, $d_{бр}$, мм	8		
Плотность материала, ρ , г/см ³	2,7		7,8
Диаметр проволоки, $d_{пр}$, мм	0,35		0,13
Высота блока, $h_{бр}$, мм	20	12	20
Порозность, П	0,75	0,6	0,75
Масса проволоки, $m_{пр}$, г	0,67	0,63	2
Длина проволоки, $l_{пр}$, мм	2500	2400	19 000
Площадь поверхности образца, S , мм ²	3000	2700	8000

Таблица 2. Полученные образцы сорбционных систем**Table 2.** Obtained samples of sorption systems

Обозначение	Материал основы	Порозность	Сорбционно-активный материал
АлАУ-0.75	Алюминий	0,75	Активный уголь БАУ
АлАУ-0.6		0,6	Активный уголь БАУ
АлАУ-ПМС		0,75	Активный уголь БАУ + ПМС
АлПс-0.75		0,75	Полисорб-1
АлПс-0.6		0,6	Полисорб-1
Ал(ПМС)Пс-0.75		0,75	Полисорб-1 + ПМС
СтАУ-0.75	Сталь	0,75	Активный уголь БАУ
СтАУ-ПМС			Активный уголь БАУ + ПМС
СтПс-0.75			Полисорб-1
Ст(ПМС)Пс-0.75			Полисорб-1 + ПМС

чение 3 ч при температуре 500 °С в муфельной печи.

Образцы на основе алюминия и стали также подвергали дополнительному нанесению тонкой полимерной пленки из полиметилсилоксана (ПМС) в качестве связующего компонента. Для равномерного распределения пленки по поверхности образцы кондиционировали при температуре 120 °С в течение 5 ч.

Модифицирование поверхности экспериментального образца проводили методом суспензионного насыщения [4]. Для этого через экспериментальный блок, помещенный в шприц, пропускали суспензию Полисорба-1 или активного угля БАУ в этаноле со скоростью 5 мл/мин с последующим испарением растворителя. После пропускания каждой порции в 5 мл образец высушивали до постоянной массы, пропускание продолжали до прекращения прироста массы сорбционно-активного материала.

Перед приготовлением суспензии гранулы сорбента измельчали механически (для Полисорба-1 исходный размер частиц составлял 50 мкм, для активного угля БАУ — 30 – 50 мкм) с последующей обработкой в ультразвуковой ванне

в течение 15 мин. Полученную суспензию Полисорба-1 с фракцией частиц 10 – 20 мкм и их концентрацией 0,2 г/мл пропускали через экспериментальный образец с последующим термостатированием при 70 °С до достижения постоянной массы. Суспензия активного угля БАУ, механически измельченная и осажденная, с размером частиц от 3 до 10 мкм (размер частиц сорбционно-активного материала оценивали турбидиметрическим методом), является наиболее подходящим вариантом для проведения модифицирования с возможностью оценки массы осажденного материала. Полученную суспензию наносили на экспериментальный образец аналогично Полисорбу-1.

Таким образом, получены ЭО, различающиеся блочно-порозным материалом основы, порозностью и сорбционно-активным материалом на поверхности (табл. 2).

Для получения газовой смеси, содержащей микропримеси летучего органического соединения (в качестве анализата был взят гексан), применяли объемметрический метод. Концентрация гексана в используемой газовой смеси составила 0,7 мг/л.

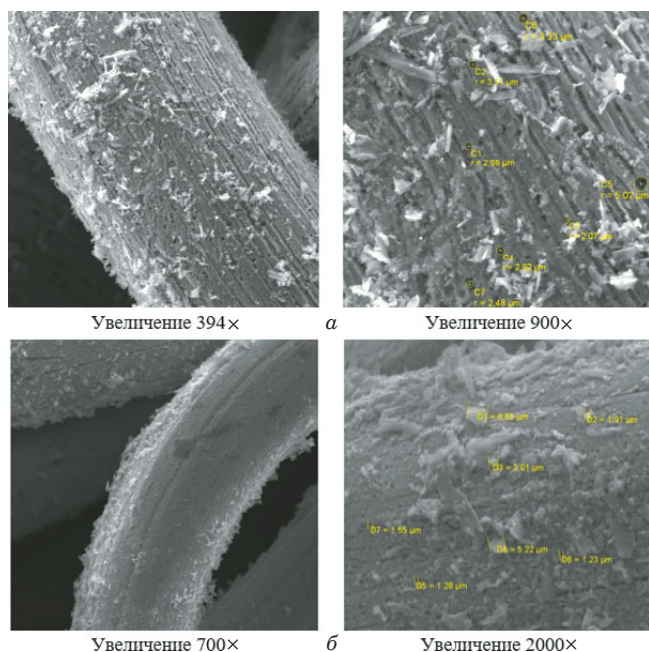


Рис. 1. Электронное изображение поверхности блочно-порозных сорбционных систем, модифицированных активным углем БАУ: *а* — сорбционные системы на основе алюминия; *б* — на основе стали

Fig. 1. Electron image of the surface of block-porous sorption systems modified with BAU active carbon: *a* — aluminum based sorption systems; *b* — steel based sorption systems

Концентрирование гексана из газовой смеси проводили путем пропускания через исследуемые образцы аликвот стандартной газовой смеси гексана в воздухе объемом 3 мл. Общий объем пропускаемой газовой смеси составил 30 мл.

Летучее органическое соединение извлекали путем термодесорбции в статическом режиме. Для этого экспериментальный образец помещали в пенициллиновый флакон и металлический патрон, затем нагревали в течение 30 мин при температуре 120 °С. Отобранную пробу объемом 0,5 мл вводили в узел ввода хроматографа.

После десорбции образцы подвергали кондиционированию в проточной системе при температуре 120 °С в течение 5 ч, после чего проверяли отсутствие летучих примесей в условиях, идентичных условиям проведения десорбции.

Для сравнительной оценки сорбционных свойств стадии сорбции и десорбции проводили также для порошкообразных активного угля БАУ и Полисорба-1.

Количественный анализ полученных газовых смесей проводили с использованием газового хроматографа «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-FFAP (50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм).

Морфологию поверхности сорбционных систем изучали с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega

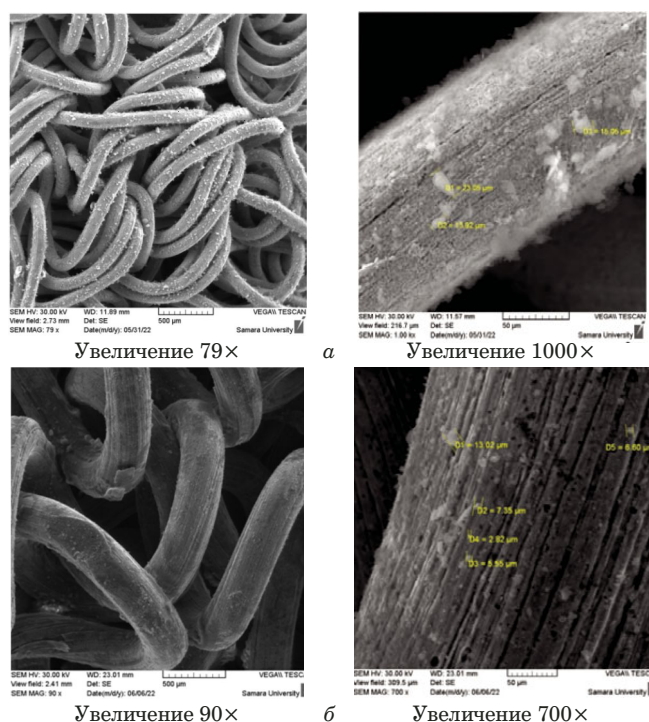


Рис. 2. Электронное изображение поверхности блочно-порозных сорбционных систем, модифицированных Полисорбом-1: *а* — сорбционные системы на основе алюминия; *б* — на основе стали

Fig. 2. Electronic image of the surface of block-porous sorption systems modified by Polysorb-1: *a* — aluminum based sorption systems; *b* — steel based sorption systems

SB с микрорентгеноспектральной приставкой INCAx-Act.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены фотографии поверхности ЭО с нанесенным активным углем БАУ.

После нанесения частиц сорбционно-активного материала на поверхность образцов блочно-порозного типа наблюдается образование адсорбционного слоя.

При образовании оксидного слоя стальные образцы приобретали серую матовую текстуру. Нанесенный на поверхность сорбционных систем на основе стали Полисорб-1 (рис. 2) представлял собой белый налет с локально образующимися агломератами преимущественно в местах соприкосновения витков проволоки.

Распределение частиц Полисорба-1 на поверхности оксидированной стали более равномерное, чем на поверхности оксидированного алюминия, что, скорее всего, связано с особенностями структуры поверхности.

После пропускания суспензии с сорбционно-активным материалом полиметилсилоксан на поверхности проволоки распределяется неравномерно: наблюдаются скопление частиц полимерного агента и агломерация частиц Полисорба-1 в

Таблица 3. Значения массы сорбционно-активного материала, нанесенного на различные ЭО на основе алюминия и стали**Table 3.** Mass value of the deposited sorption-active material for different experimental aluminum- and steel-based samples

Параметры	Образец СС					
	АлПс-0.75	АлПс-0.6	СтПс-0.75	АлАУ-0.75	АлАУ-0.6	СтАУ-0.75
Общая масса сорбента, m_c , мг	4,2	1,2	3,6	2,2	1,5	3,9
Масса сорбента на единицу поверхности, мкг/мм^2	1,40	0,44	0,45	0,73	0,56	0,49

Таблица 4. Сорбционные характеристики исследуемых образцов на основе алюминия и стали**Table 4.** Sorption characteristics of aluminum- and steel-based samples under study

	$R_{\text{сорб}}, \%$	$R_{\text{дес}}, \%$
ЭО на основе алюминия		
АлПс-0.75	84	32
Ал(ПМС)Пс-0.75	98	56
АлАУ-0.75	99	28
Ал(ПМС)АУ-0.75	99	10
ЭО на основе стали		
СтПс-0.75	78	17
Ст(ПМС)Пс-0.75	99	61
Ст-ПМС [2]	93	33
СтАУ-0.75	81	28
СтАУ-ПМС	99	9
Порошок АУ	100	2
Порошок Полисорб-1	96	70

местах соприкосновения витков. Распределение частиц Полисорба-1 по поверхности также неравномерно.

Наилучшая равномерность распределения была достигнута при нанесении Полисорба-1 на поверхность сорбционных блоков на основе стали.

Значения массы сорбционно-активного материала, нанесенного на алюминиевые и стальные блочно-порозные системы, и ее значение на единицу поверхности блочно-порозной системы приведены в табл. 3.

При сравнении образцов с одинаковой порозностью, но разной площадью поверхности масса активного угля БАУ на единицу поверхности алюминиевого образца оказалась в 1,5 раза больше, чем для стального, и в 3 раза больше при нанесении Полисорба-1.

При сравнении результатов модифицирования образцов одного материала с разной порозностью можно наблюдать, что уменьшение порозности приводит к снижению массы сорбированного модификатора, что может быть связано с уменьшением доступа суспензии к поверхности материала.

Прирост массы сорбционно-активного материала по отношению к площади поверхности образца выше для образца на основе алюминия порозностью 0,75.

Для дальнейшего исследования сорбционно-десорбционных свойств систем на основе алюминия были выбраны образцы с наибольшей порозностью, так как для них количество нанесенного сорбционно-активного компонента было наибольшим.

Для оценки сорбционных свойств исследуемых образцов через сорбционные системы пропускали газовую смесь с концентрацией гексана 0,7 мг/л. По результатам обработки полученных данных были рассчитаны степени извлечения при сорбции и десорбции (табл. 4).

Степени сорбции при использовании сорбционных систем на основе стали и алюминия порозностью 0,75 различаются в зависимости от массы активного компонента на единицу поверхности, однако степени извлечения сопоставимы.

Добавление ПМС в качестве связующего не привело к увеличению степени извлечения для образцов, модифицированных активным углем БАУ. Это может быть связано с тем, что при дополнительном кондиционировании с образцов был удален ПМС вместе с активным углем БАУ.

Но в то же время наилучшие результаты при концентрировании гексана были достигнуты с использованием композиционных сорбционных систем на основе оксидированной стали с нанесенным на поверхность полимерным сорбентом Полисорб-1 и ПМС в качестве связующего, поскольку наряду с Полисорбом-1 полимерная пленка ПМС также проявляет сорбционные свойства. При данных параметрах сорбционных систем степень извлечения достигает 60 %, что сопоставимо со степенью извлечения при использовании порошкообразного Полисорба-1.

Сравнение материалов блочно-порозного типа и активного угля БАУ в порошкообразной форме показало, что сорбционные системы позволяют достичь больших значений степени извлечения.

Для образцов оксида алюминия АлПс-0.75 и АлПс-0.6 с одинаковой площадью поверхности и разной порозностью степень извлечения при

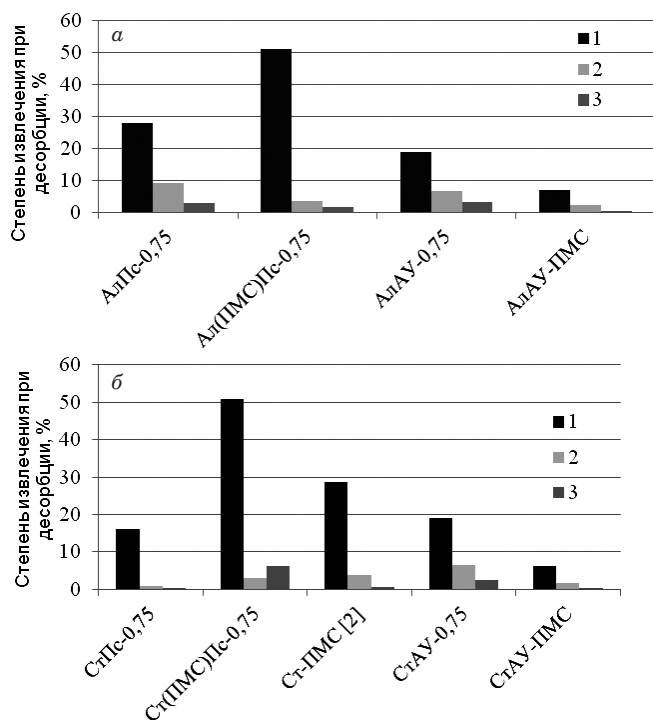


Рис. 3. Степень извлечения (%) при десорбции (три первых извлечения) для исследуемых образцов на основе алюминия (а) и стали (б)

Fig. 3. Recovery degree during desorption (the first three extractions) for the analyzed aluminum-based (a) and steel-based samples (b)

сорбции меняется незначительно, в то время как степень извлечения при десорбции уменьшается. Основной причиной может быть уменьшение массообмена при уменьшении значения порозности, из-за чего проведение процесса в статических условиях осложняет переход сорбата с поверхности образца в газовую фазу.

При сравнении полученных результатов с литературными данными [10] было установлено, что стальные образцы с нанесенной на поверхность полимерной пленкой ПМС проявляют лучшие сорбционные свойства, чем образцы на основе Полисорба-1, но в то же время степень извлечения при десорбции в 2 раза меньше по сравнению с композиционными сорбентами на основе Полисорба-1 с ПМС в качестве связующего.

Поскольку одним из важных критериев при выборе сорбента является эффективность десорбции, оценивали степень извлечения при первых трех циклах (рис. 3, 4).

Наилучшие показатели при оценке количества десорбированного с поверхности сорбата для трех первых циклов десорбции были достигнуты для образцов с ПМС в качестве связующего и составили 50 % уже после первого цикла десорбции, что сопоставимо со степенью извлечения при использовании порошкообразного Полисорба-1.

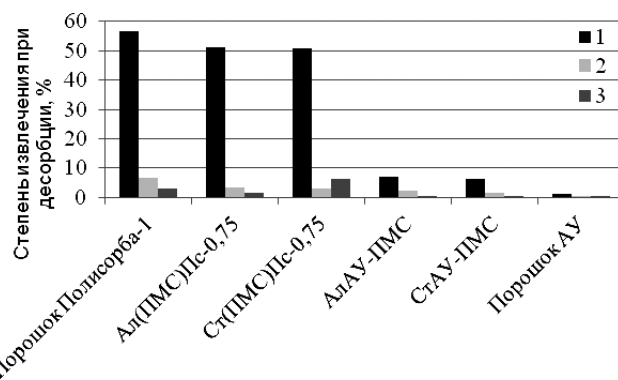


Рис. 4. Степень извлечения (%) при десорбции (три первые извлечения) для исследуемых образцов на основе стали, алюминия, порошкообразных сорбентов и активного угля БАУ

Fig. 4. Recovery degree (%) during desorption (the first three extractions) for the analyzed steel-based samples, aluminum, powdered sorbents and active carbon BAU

Для оценки способности сорбционных систем к регенерации и возможности их повторного использования после завершения этапа десорбции образцы кондиционировали и исследовали их концентрационные характеристики повторно.

Установлено, что при трехкратном использовании сорбционных систем не наблюдается снижения массы сорбированного гексана, что говорит о возможности их неоднократного использования.

Заключение

Были изготовлены сорбционные системы с блочно-порозной основой и активным углем БАУ и Полисорбом-1 в качестве сорбционно-активных материалов.

Сравнение сорбционных систем и порошкообразных сорбентов показало, что блочно-порозные образцы позволяют достичь больших значений степени извлечения благодаря своей структуре, которая содержит больше свободного пространства для массообмена при десорбции.

Оценены сорбционные свойства полученных образцов на примере кондиционирования микропримесей гексана. Влияние материала основы, а также применения ПМС в качестве связующего на сорбционные характеристики не выявлено.

При уменьшении порозности увеличивается степень извлечения при сорбции, однако уменьшается степень извлечения при десорбции из-за ее проведения в статических условиях, что затрудняет процесс перехода гексана в газовую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цизин Г. И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991 – 2010 гг.) / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1135 – 1143.

2. **Золотов Ю. А.** Разделение и концентрирование в химическом анализе / Росс. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 2. С. 6 – 10.
 3. **Li M., Wang Ch., O'Connell M. J.** Carbon nanosphere adsorbents for removal of arsenate and selenate from water / Environ. Sci.: Nano. 2015. N 3. P. 245 – 250. DOI: 10.1039/C4EN00204K
 4. **Родинков О. В., Москвин Л. Н.** Поверхностно-слойные композиционные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 908 – 916.
 5. **Родинков О. В., Карпов Д. С., Москвин Л. Н.** Композиционные поверхностно-слойные сорбенты углеродно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования органических веществ из водных растворов / Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 12. С. 1238 – 1244.
 6. **Родинков О. В., Карпов Д. С., Постнов В. Н., Москвин Л. Н.** Композиционные гидрофобные сорбенты для концентрирования летучих органических веществ из водных растворов / Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 2007. № 4. С. 77 – 83.
 7. **Берёзкин В. Г., Никитина Н. С.** Поверхностно-слойные сорбенты в газовой хроматографии / Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С. 927 – 942. DOI: 10.1070/RC1971v040n05ABEH001930
 8. **Берёзкин В. Г., Никитина Н. С.** Поверхностно-слойные сорбенты в газовой хроматографии / Газовая хроматография в нефтехимии. — М.: Наука, 1975. С. 118 – 141.
 9. **Родинков О. В., Бугайченко А. С., Москвин Л. Н.** Композиционные сорбенты для сорбционного и хроматомембранного концентрирования и выделения летучих органических веществ из водной и газовой сред / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 8. С. 11 – 17.
 10. **Родинков О. В., Рачковский И. Н., Москвин Л. Н.** Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых матриц / Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 9. С. 941 – 947.
 11. **Воронов Д. А., Погорельский Н. Н.** Конструктивное решение комбинированного демпфера опор роторов газотурбинных двигателей / Проблемы и перспективы науки. 2018. № 2(4). С. 60 – 63.
 12. **Иголкин А. А., Изжеуров Е. А., Сафин А. И.** Применение пористого материала «металлорезина» в гидрогазовых системах энергетических установок для шумоподавления и термостабилизации / Судостроение. 2012. № 5(804). С. 46 – 48.
 13. **Тупикова Е. Н.** Платиновые металлы на металлических носителях — каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов: дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2003. 175 с.
 14. **Платонов И. А., Новикова Е. А., Тупикова Е. Н., Карсункина А. С.** Определение высококипящих органических соединений с использованием блочно-порозных сорбционных систем / Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 4. С. 478 – 485. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3630
 15. **Платонов И. А., Новикова Е. А., Карсункина А. С.** Поверхностно-слойные блочно-порозные сорбционные системы на основе полиметилсилоксана / Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 5. С. 623 – 629. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3768
- ## REFERENCES
1. **Tsysis G. I.** Methods of the preconcentration of trace components: development in Russia (1991 – 2010) / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 11. P. 1020 – 1028. DOI: 10.1134/S1061934811110141
 2. **Zolotov Yu. A.** Separation and preconcentration in chemical analysis / Ross. Khim. Zh. 2005. Vol. XLIX. N 2. P. 6 – 10 [in Russian].
 3. **Li M., Wang Ch., O'Connell M. J.** Carbon nanosphere adsorbents for removal of arsenate and selenate from water / Environ. Sci.: Nano. 2015. N 3. P. 245 – 250. DOI: 10.1039/C4EN00204K
 4. **Rodinkov O. V., Moskvin L. N.** Surface-layer composite sorbents for the rapid preconcentration of volatile organic substances from aqueous solutions and gas atmospheres / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 10. P. 814 – 822. DOI: 10.1134/S1061934812100073
 5. **Rodinkov O. V., Karpov D. S., Moskvin L. N.** Composite surface-layer sorbents carbon-fluoroplastic sorbents for express concentration of organic substances from aqueous solutions / J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62. N 12. P. 1116 – 1121. DOI: 10.1134/S1061934807120027
 6. **Rodinkov O. V., Karpov D. S., Postnov V. N., Moskvin L. N.** Composite hydrophobic sorbents for concentrating volatile organic substances from aqueous solutions / Vestn. S.-Peterburg. Univ. Fiz. Khimiya. 2007. N 4. P. 77 – 83 [in Russian].
 7. **Berezkin V. G., Nikitina N. S.** Surface layer Sorbents in Gas Chromatography / Russ. Chem. Rev. 1971. Vol. 40. N 5. P. 456 – 464. DOI: 10.1070/RC1971v040n05ABEH001930
 8. **Berezkin V. G., Nikitina N. S.** Surface-layer sorbents in gas chromatography / Gas chromatography in petrochemistry. — Moscow: Nauka, 1975. P. 118 – 141 [in Russian].
 9. **Rodinkov O. V., Bugaichenko A. S., Moskvin L. N.** Composite sorbents for sorption and chromatomembrane concentration and separation of volatile organic substances from aqueous and gaseous media / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2009. Vol. 75. N 8. P. 11 – 17 [in Russian].
 10. **Rodinkov O. V., Rachkovsky I. N., Moskvin L. N.** Chromatomembrane gas extraction generation of standard gas mixtures using composite carbon-fluoroplastic matrices / J. Anal. Chem. 2008. Vol. 63. N 9. P. 857 – 862. DOI: 10.1134/S1061934808090104
 11. **Voronov D. A., Pogorelskii N. N.** Design solution of a combined damper for gas turbine engine rotor supports / Probl. Persp. Nauki. 2018. N 2(4). P. 60 – 63 [in Russian].
 12. **Igolkin A. A., Izzheurov E. A., Safin A. I.** The use of porous material “metal rubber” in hydrogas systems of power plants for noise reduction and thermal stabilization / Sudostroenie. 2012. N 5(804). P. 46 – 48 [in Russian].
 13. **Tupikova E. N.** Platinum metals on metal supports — catalytic systems for oxidation and hydrogenation processes. Candidate's thesis. — Samara, 2003. — 175 p. [in Russian].
 14. **Platonov I. A., Novikova E. A., Tupikova E. N., Karsunkina A. S.** Determination of high-boiling organic compounds using block-porous sorption systems / Sorb. Khromatogr. Prots. 2021. Vol. 21. N 4. P. 478 – 485 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3630
 15. **Platonov I. A., Novikova E. A., Karsunkina A. S.** Polymethylsiloxane-based surface-layer block-porous sorption systems / Sorb. Khromatogr. Prots. 2021. Vol. 21. N 5. P. 623 – 629 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3768

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-19-30>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАФИТИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА С КАЛИФОРНИЕВЫМ ИСТОЧНИКОМ

© Сергей Игоревич Иванников^{1*}, Владимир Викторович Иванов²,
Никита Сергеевич Маркин¹, Алексей Валерьевич Руслан²,
Лариса Алексеевна Земскова¹

¹ Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159; *e-mail: fyajkfqn@mail.ru

² Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159; e-mail: d159327@yandex.ru

*Статья поступила 18 декабря 2023 г. Поступила после доработки 20 января 2024 г.
Принята к публикации 25 января 2024 г.*

Методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с использованием оригинальной установки с радионуклидным источником нейтронов на основе ^{252}Cf определены Au, Sc, La, Sm, Eu и Dy на уровне, сопоставимом с их кларковыми содержаниями, в графитоносных породах юга Дальнего Востока. Ключевым преимуществом ИНАА при анализе труднорастворимых углеродсодержащих материалов является неdestructивный характер метода. Предлагаемый методический подход позволяет обойтись без сложной процедуры разложения образца, отделения аналита и связанных с этим проблем (загрязнение и потери). Показано отсутствие значимого влияния содержащегося в образцах углерода на результаты ИНАА при внесении в зону активации до 300 см^3 вещества с содержанием не менее 87 % масс. углерода. Для определяемых элементов рассчитан предел обнаружения: подтверждена возможность определения Sc, La, Sm, Eu, Dy в природных высокоуглеродистых объектах содержания на уровне ниже кларка. Не выявлено значимой зависимости результатов ИНАА от плотности и крупности исследуемых образцов. Сравнение результатов определения стратегически важных металлов в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока для двух различных вариантов ИНАА (реакторного и с радионуклидным источником ^{252}Cf) показало, что данные, полученные нами с калифорниевым источником для большинства определяемых элементов хорошо согласуются с результатами, которые были получены ранее с использованием реактора ВВР-М в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова. При этом возможность облучения образцов объемом $50 - 100\text{ см}^3$ обеспечивает высокую представительность пробы при активации изотопом ^{252}Cf . Метод ИНАА с радионуклидным источником ^{252}Cf пригоден для анализа углеродсодержащих материалов на содержание микроэлементов, определение которых затруднено вследствие сложной пробоподготовки и необходимости отделения аналита.

Ключевые слова: инструментальный нейтронно-активационный анализ; радионуклидный источник нейтронов; стратегически важные металлы; графитистые породы.

DETERMINATION OF STRATEGIC METALS IN GRAPHITIC FORMATIONS BY THE METHODS OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS WITH A CALIFORNIUM SOURCE

© Sergei I. Ivannikov,^{1*} Vladimir V. Ivanov,² Nikita S. Markin,¹
Alexey V. Ruslan,² Larisa A. Zemskova¹

¹ Institute of Chemistry Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka prosp., Vladivostok, 690022, Russia; *e-mail: fyajkfqn@mail.ru

² Far East Geological Institute Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences; 159, 100-letya Vladivostoka prosp., Vladivostok, 690022, Russia; e-mail: d159327@yandex.ru

Received December 18, 2023. Revised January 20, 2024. Accepted January 25, 2024.

The content of a number of strategic metals (Au, Sc, La, Sm, Eu, Dy) at the level comparable to their average contents in graphite-bearing rocks of the south of the Russian Far East was determined by the method of instrumental neutron activation analysis (INAA) on an original device with a radionuclide neutron

source based on ^{252}Cf . A key advantage of INAA in analysis of difficult-to-dissolve carbon-containing materials is a non-destructive character of the method. The proposed methodological approach avoids the complex procedure of sample decomposition, analyte separation and associated problems (dissolution, contamination and losses). It is shown that there is no significant influence of carbon contained in the sample on the INAA results when up to 300 cm^3 of sample containing at least 87 %wt. of carbon are introduced into the activation zone. The detection limit of the method was calculated for a number of the determined elements. The possibility of determining the content of Sc, La, Sm, Eu, and Dy in natural high-carbon objects below the Clarke level was confirmed. The absence of any significant dependence of the INAA results on the density and coarseness of the studied samples was revealed. The results of determining strategic metals in graphite-bearing metamorphic rocks of the south of the Russian Far East were compared for two different INAA options (reactor and with ^{252}Cf radionuclide source). The comparison showed that data obtained at the device with the radionuclide source ^{252}Cf for most of the elements under study match the results obtained earlier on a WWR-M reactor at the St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B. P. Konstantinov. At the same time, the possibility to irradiate samples of $50 - 100\text{ cm}^3$ ensures high representativeness of the sample when activated with the ^{252}Cf isotope. The INAA method with radionuclide source ^{252}Cf is suitable for the analysis of carbon-containing materials for trace elements, the determination of which is difficult due to complex sample preparation, analyte separation and other related problems.

Keywords: instrumental neutron activation analysis; radionuclide neutron source; strategic metals; graphite rocks.

Введение

Стратегически важные элементы, включая золото, платиноиды, редкоземельные и другие ценные металлы, незаменимы для развития современных технологий. Оценка их содержания в техногенном и природном минеральном сырье является актуальной задачей и определяет принятие решений о вовлечении подобного сырья в промышленную переработку [1 – 3].

По мере исчерпания богатых месторождений приходится осваивать бедные руды и техногенные месторождения упомянутых выше металлов. Их экономически выгодными перспективными источниками могут стать углеродистые образования — угли, сланцы, торф, нефти и отходы от их сжигания и переработки. В составе твердых горючих ископаемых присутствует широкий круг микроэлементов, запасы которых нередко превосходят или соизмеримы с их содержаниями в минеральном сырье традиционных типов [3 – 6]. Так, содержания Sc, Ga, Ge, Rb, Sr, Cu, Ag, Se, Te, Sb и ряда других элементов в некоторых углях и особенно в продуктах их сжигания вполне сопоставимы с их содержанием в рудах эндогенных типов [7].

Инструментальные методы анализа, используемые для определения стратегически важных металлов, относятся к двум группам: без перевода элемента в раствор (в том числе, не разрушающие образец) и с переводом аналита в раствор при предварительной химической пробоподготовке [4]. Однако определение металлов в высокоуглеродистых образованиях методами, предполагающими предварительное разложение образца, сопряжено с рядом проблем [8, 9]. Это особенно актуально для проб, содержащих графит, известный своей стойкостью к химическим реакциям. При этом ключевую роль играет не столько выбор метода анализа, сколько правильная про-

боподготовка. Так, к недостаточной достоверности результатов анализа может приводить высокотемпературная обработка образца в ходе пробоподготовки даже при относительно низких температурах ($300 - 400\text{ }^\circ\text{C}$) из-за высокой летучести соединений ряда металлов (в виде карбониллов) [10].

Наряду с целым рядом преимуществ атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический методы анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) имеют серьезное ограничение — необходимость перевода образца в раствор. Это зачастую приводит к удорожанию анализа, что требует дополнительных финансовых вложений в персонал и инфраструктуру лаборатории [11]. Кроме того, любая дополнительная стадия анализа, в том числе концентрирование, несет в себе опасность неконтролируемых потерь микроэлементов и, наоборот, внесения их извне с реактивами, посудой и воздухом лабораторных помещений. Сказанное справедливо для большинства деструктивных методов анализа, кроме инструментальных, включая нейтронно-активационные [12].

Нейтронно-активационный анализ (ИНАА) потенциально является одним из наиболее чувствительных и точных методов определения многих элементов. Исключительно высокая чувствительность НАА (предел обнаружения Au — $10^{-11} - 10^{-12}\text{ г/т}$) позволяет определять золото в разнообразных объектах (горных породах, минералах, природной и техногенной водах и т.п.) [13, 14]. В настоящее время ИНАА — один из наиболее высокочувствительных и точных методов определения микроколичеств элементов-примесей в различных материалах [15]. Его используют для контроля загрязненности объектов окружающей среды [16], анализа горных пород и минерального сырья [17], для изучения харак-

тера распределения редкоземельных элементов при геохимических и геологических исследованиях [18 – 20], определения следовых содержаний ряда элементов в углях и продуктах их сжигания [21 – 23], оценки металлоносности графитосодержащих горных пород [24].

Необходимость определения редкоземельных и благородных металлов в нетрадиционных источниках углеродсодержащего и прежде всего высокоуглеродистого минерального сырья (торф, угли, черные сланцы и особенно — графитоносные метаморфические горные породы) заставляет искать нестандартные подходы к пробоподготовке — химическому разложению, проведению выщелачивания, концентрированию и т.п. Наличие кристаллического углерода обуславливает исключительную устойчивость проб к внешним воздействиям (обжиг, окисление, кислотное разложение), что создает трудности при определении валового содержания обычными методами и создании технологий обогащения и переработки таких пород.

Определение микроэлементов в полиминеральных объектах таких типов приходится проводить на фоне присутствия в них широкого круга матричных элементов (Si, Al, Ca, Na, Fe, S и др.), входящих в породообразующие и акцессорные минералы различных классов (силикаты, алюмосиликаты, оксиды, карбонаты, сульфиды и т.д.).

Эффективность метода ИНАА зависит от ядерно-физических характеристик определяемого элемента. Наиболее велика чувствительность метода при определении элементов с высокими значениями сечений активации тепловыми и резонансными нейтронами (Mn, Co, As, In, Ir, Au, PЗЭ и др.).

Обычно в качестве источника нейтронов для метода ИНАА используют ядерные реакторы различных типов, отличающиеся высокой интенсивностью потока нейтронов ($10^{11} - 10^{14}$ нейтр/(см² · с)) [25]. Однако для решения многих задач достаточно мощных радионуклидных источников нейтронов, например, ²⁵²Cf. Источники данного типа характеризуются меньшим значением потока нейтронов ($10^6 - 10^{10}$ нейтр/(см² · с)), но отличаются низкой интенсивностью сопровождающего γ -излучения, малыми размерами, существенно меньшей ценой и сниженными требованиями к радиационной безопасности. Период полураспада ²⁵²Cf составляет 2,65 года, эмиссия нейтронов обусловлена спонтанным делением ядер и составляет $2,34 \cdot 10^9$ нейтр/с на 1 мг калифорния [16]. Такой вариант ИНАА с активацией радионуклидным источником ²⁵²Cf реализован, например, в Национальном университете Узбекистана (г. Ташкент, Республика Узбекистан) [26].

При проведении ИНАА объектов сложного вещественного состава погрешность измерений вызвана действием большого числа факторов, которые могут быть объединены в две группы. Первая — методические погрешности, связанные с геометрией потока нейтронов, неоднородным распределением микрокомпонентов по объему образца и геометрией образца. Вторая — факторы, связанные с особенностями самих образцов: активное поглощение или рассеивание нейтронного потока матричными элементами, протекание конкурирующих ядерных реакций, самопоглощение гамма-излучения при измерении наведенной активности, сложности при построении градуировочной зависимости и т.п. [13]. Изучение высокоуглеродистых горных пород, в которых содержание углерода составляет 10 – 30 % и более, сталкивается с многогранной проблемой. Учет этих факторов необходим для получения достоверных результатов ИНАА.

Цель работы — оценить возможность и достоверность определения ряда стратегически важных металлов (Sc, La, Sm, Eu, Dy, Au) в графитистых кристаллических образованиях методом ИНАА с использованием установки с радионуклидным источником ²⁵²Cf.

Экспериментальная часть

Исследованы углеродистые горные породы с переменным содержанием чешуйчатого графита (1,0 – 1,5 %), распределение которого подчеркивает слоистое сложение пород. Из этих кристаллически зернистых метаморфитов в данном исследовании использовали: слабо окварцованный кварц-серицит-графитовый сланец (образец БМ-23), графитистый кристаллосланец (образец АР-24), биотит-графитовый гнейс (образец АР-22/3) и графитизированный кальцифир (образец АР-22/4).

Образцы были отобраны из различных свит Бурейского и главным образом, Лесозаводского графитоносного районов Ханкайского массива. В перечисленных образцах методом атомно-абсорбционной спектроскопии было установлено неравномерное распределение благородных металлов в широком диапазоне содержаний (г/т): Au — от 0,01 – 0,1 до 5, Ag — от 0,1 – 1 до 10, сумма элементов платиновой группы — 0,13 – 0,5. При этом в исследованных породах встречаются минеральные зерна, имеющие в составе Pt, Au и Ag.

Дубликаты образцов метаморфитов были проанализированы ранее методом ИНАА с использованием реактора ВВР-М в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова (ПИЯФ).

В целях изучения влияния крупности материала на результаты ИНАА три образца ме-

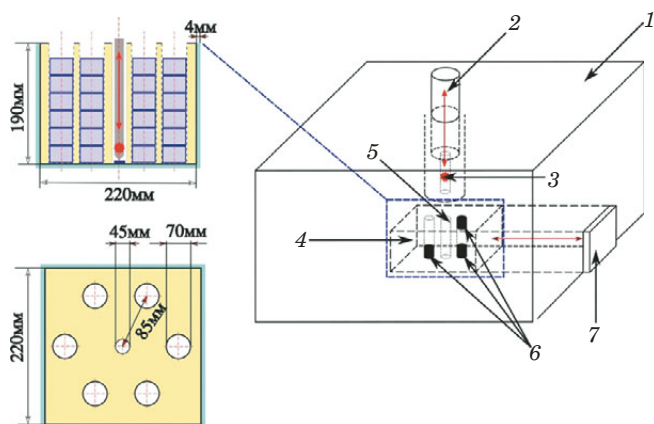


Рис. 1. Блок нейтронной активации: 1 — радиационная защита; 2 — подвижный шток с нейтронным источником; 3 — радионуклидный источник ^{252}Cf ; 4 — блок-замедлитель из оргстекла с активационными каналами; 5 — центральный канал для источника ^{252}Cf ; 6 — образцы в активационных каналах; 7 — блок автоматической загрузки/выгрузки образцов

Fig. 1. Neutron activation device: 1 — radiation shielding; 2 — movable rod with neutron source; 3 — radionuclide source ^{252}Cf ; 4 — Plexiglas moderator block with activation channels; 5 — central channel for ^{252}Cf source; 6 — samples in activation channels; 7 — automatic sample loading/unloading unit

таморфитов анализировали в трех вариантах: плоской пластины ($46 \times 30 \times 5$, $50 \times 25 \times 5$ и $28 \times 24 \times 5$ мм), раздробленного материала (песчаная фракция, $0,63 - 2,0$ мм) и истертого материала (алевритовая фракция, меньше $0,63$ мм).

Многоэлементный ИНАА проводили с использованием изготовленной в Институте химии ДВО РАН установки оригинальной конструкции [27] на базе радионуклидного источника нейтронов ^{252}Cf (тип НК252М11; АО «ГНЦ НИИАР», Россия) (рис. 1). Облучение и измерение наведенной активности образцов проводили в пластиковых цилиндрических кюветах объемом 50 см^3 ($d = 7,0$ см, $h = 2,5$ см).

Для получения наведенной активности определяемых элементов использовали ядерные реакции радиационного захвата нейтронов (табл. 1). Определяемые элементы характеризуются высоким сечением захвата тепловых (σ_{th}) и резонансных (I_x) нейтронов, что делает возможным эффективное определение не только при облучении образцов в ядерном реакторе, но и при активации радионуклидным источником нейтронов.

Наведенную активность образцов измеряли с использованием гамма-спектрометрического комплекса на основе коаксиального HPGe детектора GC2018 (Canberra, США) с разрешением $2,0$ кэВ и относительной эффективностью регистрации 20% по гамма-линии 1332 кэВ радионуклида ^{60}Co . Градуировку гамма-спектрометра проводили с использованием закрытых эталонных точечных источников гамма-излучения типа ОСГИ-3-2 (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{22}Na , ^{133}Ba). Набор гамма-спектров осуществляли с помощью лицензионной программы eSBS v. 1.5.9.3 («Грин Стар», Россия). Результаты измерений обрабатывали с помощью лицензионной программы «Гамма-анализатор для ППД» («Грин Стар», Россия), использующей метод разложения пиков полного поглощения по линиям изотопов, включенных в библиотеку идентификации. Описание пиков проводится методом линеаризации гауссовой кривой с последующей коррекцией полученной прямой методом наименьших квадратов с использованием критерия χ^2 . Для проведения измерений кюветы с образцами помещали непосредственно на колпак детектора, на расстоянии 3 см от которого измеряли γ -излучение ОСГИ. Мертвое время при проведении измерений не превышало 5% .

Нейтронно-активационный анализ проводили при следующих условиях: плотность потока нейтронов — $5 \cdot 10^8$ нейтр/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$); время облучения — 7 суток; масса образцов — от $1,0$ до 130 г.

Таблица 1. Ядерно-физические константы определяемых элементов [28]

Table 1. Nuclear-physical constants of the determined elements [28]

Элемент	Ядерная реакция	σ_{th} , барн	I_x , барн	$T_{1/2}$, ч	E_γ , кэВ	η , %
Sc	$^{45}\text{Sc} (n, \gamma) ^{46}\text{Sc}$	$26,3 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,1$	2011	889,3	99,98
La	$^{139}\text{La} (n, \gamma) ^{140}\text{La}$	$9,4 \pm 0,8$	$11,6 \pm 0,1$	40,3	487,0 815,8	45,50 23,27
Sm	$^{152}\text{Sm} (n, \gamma) ^{153}\text{Sm}$	202 ± 4	2909 ± 4	46,5	103,2	29,80
Eu*	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma) ^{152\text{m}}\text{Eu}$	3222 ± 1	3866 ± 2	9,31	121,8 841,6 963,4	7,00 14,18 11,67
Dy	$^{164}\text{Dy} (n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$	2727 ± 10	518 ± 2	2,33	94,7	3,58
Au	$^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$	$98,7 \pm 0,1$	1550 ± 2	64,8	411,8	95,58

* $^{152\text{m}}\text{Eu}$ дает большую наведенную активность по сравнению с ^{152}Eu , при активации на установке ИНАА длительностью до 2 месяцев.

Масса стандартного образца составляла 75 г, объем — 50 см³. Каждое измерение проводили дважды. При первом измерении определяли короткоживущие нуклиды (¹⁶⁵Du и ^{152m}Eu). Измерение проводили через 300 с после завершения активации в течение 1800 с. При втором измерении определяли радионуклиды с периодом полураспада сутки и более. Измерение проводили через 24 ч после завершения активации в течение 7200 с.

Содержание элементов рассчитывали путем сравнения результатов облучения стандартных и исследуемых образцов по формуле:

$$C_x = C_s \frac{(I_N)_x}{(I_N)_s} K_\phi, \quad (1)$$

где индексы x и s соответствуют анализируемому и стандартному образцу; C — содержание аналита в образце, г/г; I_N — нормированная площадь пика полного поглощения (ППП) с энергией E для активированного радионуклида с учетом различий во времени активации, выдержки и измерения, имп/с; $K_\phi = (\Phi_{th})_s / (\Phi_{th})_x$ — коэффициент коррекции, учитывающий отношение плотности потока тепловых нейтронов в позиции активации стандартного образца $(\Phi_{th})_s$, барн, к плотности потока в позиции активации анализируемого образца $(\Phi_{th})_x$, барн.

Нормированную площадь ППП для гамма-линий активированного радионуклида с учетом различий во времени активации, выдержки и измерения рассчитывали по формуле:

$$I_N = I_{изм} / (K_a K_c K_m), \quad (2)$$

где $I_{изм}$ — измеренная площадь ППП с энергией E , имп/с; $K_a = 1 - \exp(-\lambda t_{акт})$ — коэффициент активации; λ — постоянная распада радионуклида, с⁻¹; $t_{акт}$ — время активации, с; $K_c = \exp(-\lambda t_{ост})$ — коэффициент остывания, $t_{ост}$ — время выдержки образца перед измерением, с; $K_m = (1 - \exp(-\lambda t_{изм})) / \lambda t_{изм}$ — коэффициент измерения, $t_{изм}$ — время измерения наведенной активности, с.

Чувствительность метода ИНАА определяли для следующих условий измерения: объем образца — 50 см³; масса образца — 75 г; время облучения — 7 суток; время выдержки — 0,5 ч для ¹⁶⁵Du и ^{152m}Eu и 24 ч для остальных нуклидов; время измерения — 2 ч. Для расчета предела обнаружения (C_{min}) использовали формулу [29]:

$$C_{min} = \frac{3\sqrt{I_{фон}}}{I_0} C_0, \quad (3)$$

где $I_{фон}$ — площадь фонового (комптоновского) сигнала под ППП, имп/с; I_0 — значение аналитического сигнала в имп/с градуировочного образца с концентрацией C_0 в г/г.

Неоднородность потока нейтронов в активационном канале определяли путем внесения известного содержания La в пробы из алюмосиликатного песка объемом 50 см³. Раствор La₂O₃ (хч) в азотной кислоте вносили посредством пропитки в соотношении Т:Ж = 1:1, доводя массу La в пробе до 4,0 мг. После перемешивания до однородного состояния пробы высушивали до постоянной массы при температуре 30 °С. Исходное содержание La в образцах недожога угля учитывали с помощью предварительной активации. Активацию образцов проводили в двух диаметрально противоположных каналах «А» и «Г» в шести позициях по высоте (см. рис. 1). Все измерения проводили параллельно для двух серий образцов в одних и тех же условиях, полученные результаты усредняли.

Плотность потока тепловых нейтронов в зоне активации рассчитывали в соответствии с формулой [30]:

$$\Phi_{th} = \frac{I_N M}{\sigma_{th} \varepsilon \eta \gamma N_A m_x}, \quad (4)$$

где Φ_{th} — плотность потока тепловых нейтронов, нейтр/(см² · с); M — молярная масса элемента-индикатора, г/моль; σ_{th} — сечение захвата тепловых нейтронов, барн; ε — эффективность регистрации детектора, %; η — квантовый выход излучения, %; γ — относительная распространенность изотопа индикатора, %; m_x — масса элемента-индикатора в образце, г.

Для построения градуировочных зависимостей использовали сертифицированные стандартные образцы минерального сырья OREAS (Ore Research & Exploration Pty Ltd, Австралия) (табл. 2). Образцы 100а, 102а, 147 и 148 являются комплексными редкоземельными рудами.

Дополнительную верификацию результатов измерений проводили с использованием углеродсодержащих стандартных образцов минерального сырья, предоставленных Институтом геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН: черные сланцы (СЧС-1 и СЛг-1), зола бурого угля КАТЭ-Ка (ЗУК-1), зола угля уноса (ЗУК-2), зола бурого угля Азея (ЗУА-1). Содержание углерода в стандартных образцах составляло от 1,3 до 5,3 %.

Влияние углерода, содержащегося в матрице высокоуглеродистых проб, на результаты ИНАА исследовали путем внесения известного содержания Sc в пробу недожога угля объемом 50 см³ с содержанием углерода до 87 %. Недожог был получен при фракционировании золы угля. Раствор Sc₂O₃ (ч) в азотной кислоте заданной концентрации вносили в пробы посредством пропитки с соотношением Т:Ж = 1:1. После гомогенизации перемешиванием пробы высушивали до постоянной массы при температуре 30 °С. Образцы для анализа подвергали активации и сравнивали

Таблица 2. Содержание определяемых элементов в стандартных образцах минерального сырья OREAS, г/т**Table 2.** Content of determined elements in certified reference materials of OREAS mineral raw materials, ppm

Номер образца	Тип руды	Sc	La	Sm	Eu	Dy	Au
45	Латеритовая	57,0 ± 6,0	12,4 ± 0,9	2,5 ± 0,2	0,65 ± 0,08	2,42 ± 0,18	0,041 ± 0,002
100a	Ураноносная	—	260 ± 13	23,6 ± 0,7	3,71 ± 0,36	23,2 ± 0,9	—
102a	Ураноносная	—	323 ± 16	24,7 ± 1,3	3,89 ± 0,35	18,1 ± 1,0	—
147	Пегматитовая Li-Nb-Sn	10,7 ± 0,8	663 ± 47	48,7 ± 1,5	10,4 ± 0,8	9,2 ± 1,1	0,172 ± 0,010
148	Пегматитовая Li-Nb-Sn	8,2 ± 0,6	446 ± 28	34,2 ± 0,9	7,54 ± 0,46	6,66 ± 0,93	0,098 ± 0,009
197	Co-Ni-Sc латерит	205 ± 6	7,55 ± 0,57	3,1 ± 0,3	—	—	—
198	Co-Ni-Sc латерит	591 ± 11	8,4 ± 1,0	3,7 ± 0,2	—	2,69 ± 0,15	—
252b	Оксидная золотая	16,4 ± 1,2	48,7 ± 2,6	8,2 ± 0,4	1,98 ± 0,14	4,87 ± 0,17	0,837 ± 0,028
460	Карбонатитовая PЗЭ-Nb	27,9 ± 1,2	1369 ± 75	107 ± 3	22,7 ± 0,9	19,8 ± 0,8	—
463	Карбонатитовая PЗЭ-Nb	66,0 ± 4,3	4966 ± 139	538 ± 11	115 ± 4	70,0 ± 3,3	—

Таблица 3. Распределение потока тепловых нейтронов в активационной зоне, полученное с помощью активации лантансодержащих индикаторов**Table 3.** Thermal neutron flux distribution in the activation zone obtained by activation of lanthanum-containing indicators

Позиция	$\Phi_{th}, 10^8$ нейтр/с	Позиция	$\Phi_{th}, 10^8$ нейтр/с	Φ_{th} среднее, 10^8 нейтр/с
A6	1,03 ± 0,09	G6	0,99 ± 0,08	1,01 ± 0,08
A5	1,68 ± 0,15	G5	1,54 ± 0,13	1,61 ± 0,14
A4	1,94 ± 0,15	G4	1,82 ± 0,17	1,88 ± 0,16
A3	2,30 ± 0,18	G3	2,22 ± 0,19	2,26 ± 0,19
A2	2,37 ± 0,19	G2	2,23 ± 0,18	2,30 ± 0,19
A1	2,12 ± 0,18	G1	2,14 ± 0,19	2,13 ± 0,18

внесенное количество Sc с результатами ИНАА, основанными на градуировке по безуглеродным образцам OREAS. Исходное содержание Sc в образцах недожога угля учитывали с помощью предварительной активации.

Обсуждение результатов

Взаимное расположение ампульного калифорнийского источника нейтронов и образцов в активационных каналах приводит к неоднородности условий активации (см. рис. 1), что может затруднить сравнение результатов для стандартного и исследуемого образцов при одновременной активации в различных позициях. Активация алюмосиликатных образцов с внесенным внутренним стандартом в виде раствора La позволила получить распределение тепловых нейтронов внутри активационных каналов (табл. 3). Видна явно выраженная зависимость величины потока тепловых нейтронов от глубины положения образца в канале, при этом различия в величине потока для позиций на одном уровне в разных каналах не превышают погрешность измерения (см. табл. 3). Для учета выявленной неоднородности вводили коэффициент коррекции K_{Φ} ,

представляющий собой отношение плотности потока тепловых нейтронов в позиции активации анализируемого образца к плотности потока в позиции активации стандартного образца.

При облучении углеродсодержащей породы потоком нейтронов от ^{252}Cf в образце параллельно протекают многочисленные реакции захвата преимущественно тепловых нейтронов ядрами различных элементов. На рис. 2 приведены гамма-спектры графитизированного кальцифира (образец AP-22/4) до, через 300 с и через 24 ч после недельного облучения изотопом ^{252}Cf . В спектре после активации присутствуют как гамма-линии радионуклидов, образовавшихся при взаимодействии элементов образца с потоком нейтронов (^{24}Na , ^{42}K , ^{46}Sc , ^{56}Mn , ^{140}La , ^{153}Sm , ^{152m}Eu , ^{165}Dy , ^{187}W), так и линии естественных радиоактивных элементов, содержащихся в образце изначально (^{40}K , ^{208}Tl , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb и др.). Однако применение полупроводникового детектора с высокой разрешающей способностью позволяет отделить гамма-линии определяемых элементов и осуществить многоэлементный анализ методом ИНАА.

Содержания элементов определяли по градуировочным зависимостям, построенным с использованием стандартных образцов состава минерального сырья OREAS (рис. 3). Полученные зависимости описываются линейными функциями на всем исследованном диапазоне содержания аналитов.

Использованные стандартные образцы OREAS практически не содержат углерода. Различия в макроэлементном составе стандартного и анализируемого образцов способны привести к возникновению систематических погрешностей при проведении ИНАА. В частности, при внесении в зону активации материала, содержащего большое количество углерода, последний может выступить в качестве дополнительного замедлителя нейтронов. Энергия нейтронов будет сни-

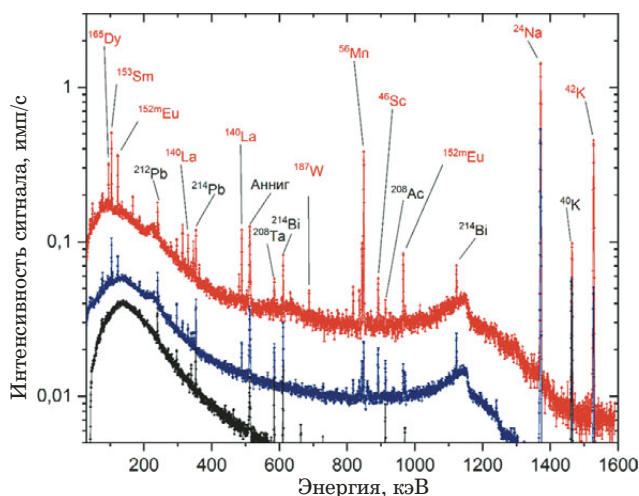


Рис. 2. Гамма-спектры графитизированного кальцифра: черный — перед облучением, гамма-фон от естественных радионуклидов в образце; красный — через 300 с; синий — через 24 ч после недельного облучения калифорнийским источником

Fig. 2. Gamma spectrum of graphitized calphire: black — before irradiation, gamma background from natural radionuclides in the sample; red — 300 s after irradiation from ²⁵²Cf; blue — 24 h after one week of irradiation from ²⁵²Cf

жаться за счет актов упругого рассеяния на ядрах углерода. Для оценки этого потенциального эффекта проверили корректность полученных градуировочных зависимостей с использованием стандартных образцов зол бурого угля (табл. 4) и черных сланцев (табл. 5) с содержанием углерода от 1,3 до 5,3 %. В зону активации, в один из каналов, вносили 6 образцов объемом 50 см³ каждый. Проведенные измерения показали, что отклонение результатов ИНАА от паспортных значений для стандартных образцов не превышает ошибки измерения (см. табл. 4, 5). В соответствии с руководством [31] был рассчитан статистический критерий *En-score*:

$$E_n = \frac{C_i - C_{cert}}{\sqrt{U(C_i)^2 + U_{cert}^2}}, \quad (5)$$

где C_i — содержание аналита по данным ИНАА, г/т; C_{cert} — сертифицированное содержание аналита в стандартном образце, г/т; $U(C_i)$ — расширенная неопределенность результата определения аналита, г/т; U_{cert} — расширенная неопределенность сертифицированного значения, г/т.

Работа лабораторий оценивается как удовлетворительная, если *En-score* ≤ ±2. Данному критерию не удовлетворяет только полученное содержание Sm для образца ЗУК-2 (см. табл. 4).

Поскольку анализ стандартных образцов с содержанием углерода до 5,3 % не выявил значимого расхождения между результатами, полученными методом ИНАА, и аттестованными содержаниями элементов, была проведена дополнитель-

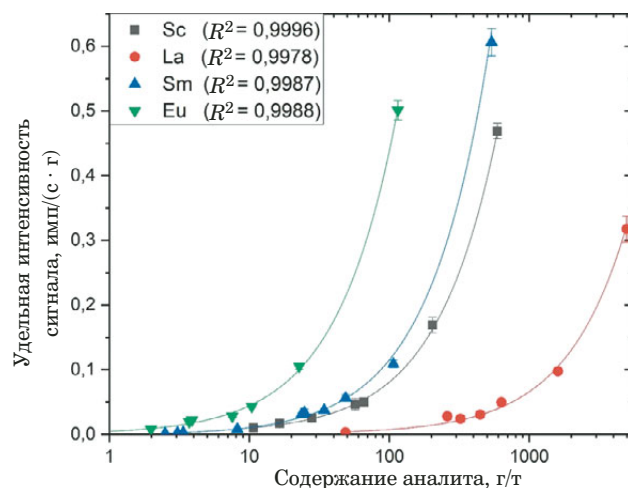


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Sc, La, Sm и Eu, построенные с использованием стандартных образцов состава, не содержащих углерод (в логарифмическом масштабе)

Fig. 3. Set of calibration curves for Sc, La, Sm, and Eu determination obtained using the certified reference materials free of carbon (logarithmic scale)

ная проверка правильности метода для проб с высоким содержанием углерода. В пробах недожога угля, содержащих до 87 % углерода, с внесенным известным содержанием Sc определяли Sc по полученной ранее градуировочной зависимости (см. рис. 3). Проведенное сравнение также не выявило значимого влияния углерода, содержащегося в недожоге, на результаты ИНАА (табл. 6). Таким образом, метод позволяет определять микроэлементы в высокоуглеродистых графитоносных объектах без предварительного определения содержания углерода в образце и создания стандартного образца соответствующего состава.

Полученные значения C_{min} позволяют определять содержания стратегически важных элементов в природных углеродсодержащих объектах на уровне ниже кларка, за исключением Au и Ce (табл. 7). При необходимости можно дополнительно снизить значения C_{min} путем увеличения времени измерения, а для долгоживущего изотопа ⁴⁶Sc — за счет существенного увеличения времени активации, вплоть до 3 – 4 недель.

Метод ИНАА был опробован при исследовании графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока: есть данные о присутствии благородных и редкоземельных металлов в высокоуглеродистых породах северной окраины Ханкайского террейна (Приморский край) [34]. Проведенные измерения не выявили повышенных содержаний, но позволили достоверно определить Sc, La, Sm, Eu, Dy и Au на уровне, сопоставимом с их средними содержаниями для черных сланцев и бурых углей (табл. 8). Относительная погрешность определения элементов различает-

Таблица 4. Результаты ИНАА стандартных образцов зол бурого угля Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г/т**Table 4.** INAA results for the certified reference materials of lignite ash by the A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, ppm

Элемент	Азея (ЗУА-1)			КАТЕКа (ЗУК-1)			КАТЕКа (ЗУК-2)		
	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>
Sc	27 ± 5	30,4 ± 2,3	0,618	11 ± 1	11,4 ± 1,5	0,222	8,6 ± 0,9	9,4 ± 1,0	0,595
La	70 ± 10	70,0 ± 3,8	0,000	20 ± 3	22,8 ± 2,8	0,682	20 ± 2	21,5 ± 1,8	0,557
Sm	15*	16,2 ± 0,4	3,000	4,1 ± 0,5	4,0 ± 0,2	-0,186	3,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	-2,121
Eu	2,6*	2,2 ± 0,2	-2,000	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,000	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	-0,894
Dy	—	14,8 ± 0,6	—	3,8*	3,6 ± 0,2	-0,055	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	-1,414

* Значения без погрешности — ориентировочные.

Таблица 5. Результаты ИНАА стандартных образцов черных сланцев Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г/т**Table 5.** INAA results for certified reference materials of black shales from the A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, ppm

Элемент	СЛг-1			СЧС-1А		
	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>	Аттестованное содержание	ИНАА	<i>En-score</i>
Sc	20 ± 3	19,7 ± 2,4	-0,078	23 ± 4	19,3 ± 1,4	-0,873
La	28 ± 5	27,3 ± 4,8	-0,101	30 ± 5	29,5 ± 2,4	-0,090
Sm	5,4 ± 0,8	4,6 ± 0,5	-0,848	5,7 ± 0,9	4,9 ± 0,4	-0,812
Eu	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,4	0,000	1,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,000
Au	2,5 ± 0,3	2,42 ± 0,33	-0,179	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,05	0,371

ся для разных образцов (см. табл. 8) и зависит от интенсивности фона, времени экспозиции, наличия или отсутствия интерферирующих элементов и т.д. Относительную погрешность рассчитывали в автоматическом режиме с помощью программы «Гамма-анализатор для ППД».

Поскольку исследуемые образцы графитоносных метаморфических пород могут быть представлены материалом разной степени крупности и плотности, важным этапом является оценка влияния данных факторов на результаты ИНАА. Результаты анализа метаморфитов в виде пластины, раздробленного материала (0,63 – 2,0 мм) и измельченного материала (меньше 0,63 мм) приведены в табл. 9. Снижение точности результатов в табл. 9 по сравнению с табл. 8 вызвано

Таблица 6. Результаты определения Sc методом «введено – найдено» в высокоуглеродистых образцах**Table 6.** Results of Sc determination in high-carbon underburning coal samples by the spike recovery test

Номер образца	Введено Sc, мг	Найдено Sc, мг (результаты ИНАА)	<i>En-score</i>
1	0,300 ± 0,022	0,376 ± 0,079	0,732
2	0,600 ± 0,043	0,61 ± 0,19	0,051
3	0,900 ± 0,076	0,85 ± 0,17	-0,269
4	1,200 ± 0,095	1,09 ± 0,18	-0,540

уменьшением навески образцов, в которых проводили определение. Полученные результаты не выявили значимой зависимости данных ИНАА по содержанию РЗЭ от плотности и крупности исследуемых образцов. Для большинства образцов после разделения и истирания отклонение результатов ИНАА от исходного значения не превысило 25 %. Разброс данных, по-видимому, определяется в основном вещественно-структурной неоднородностью самих образцов. Различие в истирании проб перед анализом до мелкой или тонкой фракции не оказывало существенного влияния на результаты ИНАА.

В работе Зиновьева и др. [35] представлены данные ИНАА, полученные для дубликатов образцов метаморфитов с использованием реактора ВВР-М в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова. На основании приведенных данных мы сравнили результаты определения стратегически важных металлов в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока для двух различных вариантов ИНАА (реакторного и с радионуклидным источником ²⁵²Cf): для большинства элементов наши данные хорошо согласуются с полученными в ПИЯФ (табл. 10) за исключением результата определения золота. По всей видимости, такое расхождение связано с крайне неоднородным рас-

Таблица 7. Пределы обнаружения ряда элементов методом ИНАА с источником нейтронов ^{252}Cf **Table 7.** The detection limits for the elements determined by INAA with ^{252}Cf neutron source

Элемент	C_{\min} , г/т	Кларк для бурых углей*, г/т [32]	Кларк для черных сланцев, г/т [32]	Кларк для континентальной коры, г/т [33]
Au	$0,05 \pm 0,01$	$0,0030 \pm 0,0006$	$0,0076 \pm 0,0039$	1,5
Sc	$3,1 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,2$	$11,0 \pm 0,5$	14,0
La	$1,0 \pm 0,3$	$10,0 \pm 0,5$	28 ± 2	31,0
Ce	53 ± 16	22 ± 1	58 ± 6	63,0
Sm	$0,12 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,3$	4,7
Eu	$0,07 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,4$	1,0
Dy	$1,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	3,9

* В данном случае имеются в виду средние мировые значения содержания микроэлементов в черных сланцах и углях.

Таблица 8. Результаты определения металлов методом ИНАА в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока, г/т**Table 8.** Results of the element determination by INAA in graphite-bearing metamorphic rocks of the southern Far East, ppm

Номер образца	Горная порода	Sc	La	Sm	Eu	Dy	Au
1	Кварц-серицит-графитовый сланец (БМ-23)	$20,9 \pm 0,6$	$22,7 \pm 1,4$	$3,08 \pm 0,14$	$1,30 \pm 0,03$	$6,45 \pm 0,52$	<0,05
2	Биотит-графитовый гнейс (АР-22/3)	$10,6 \pm 0,4$	$31,2 \pm 1,1$	$5,07 \pm 0,18$	$1,60 \pm 0,07$	$3,30 \pm 0,30$	<0,05
3	Графитизированный кальцифир (образец АР-22/4)	$17,7 \pm 1,5$	$31,4 \pm 2,6$	$5,18 \pm 0,44$	$1,67 \pm 0,14$	$2,94 \pm 0,38$	$0,06 \pm 0,02$
4	Графитистый кристаллосланец (АР-24)	$14,2 \pm 1,0$	$23,7 \pm 1,0$	$5,34 \pm 0,22$	$1,25 \pm 0,07$	$3,27 \pm 0,18$	<0,05
5	Кларки для черных сланцев [29]	$11,0 \pm 0,5$	$28,0 \pm 2,0$	$4,60 \pm 0,30$	$1,00 \pm 0,40$	$2,70 \pm 0,20$	$0,0049 \pm 0,0021$

Примечание. 1 — Бурейский кристаллический массив, Хабаровский край; 2 – 4 — Ханкайский кристаллический массив, Лесозаводский графитоносный рудный район, Приморский край.

Таблица 9. Результаты определения РЗЭ методом ИНАА в объемном образце и в различном по крупности частиц материале графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока, г/т**Table 9.** Results of the REE determination by INAA in a bulk sample of graphite-bearing metamorphic rocks from the Russian South Far East and in particles of different sizes of, ppm

Номер образца	Шифр образца	Тип образца	Sc	La	Sm	Eu	Dy
1	АР-24	Пластина $46 \times 30 \times 5$ мм	$15,2 \pm 3,2$	$24,8 \pm 3,4$	$4,58 \pm 0,31$	$1,45 \pm 0,08$	$3,22 \pm 0,23$
2		Фр. $-2,0 - +0,63$ мм	$16,1 \pm 3,5$	$23,2 \pm 2,8$	$5,21 \pm 0,33$	$1,12 \pm 0,12$	$3,02 \pm 0,25$
3		Фр. $-0,63$ мм	$17,2 \pm 4,1$	$21,8 \pm 2,4$	$4,98 \pm 0,36$	$1,21 \pm 0,11$	$3,08 \pm 0,25$
4	АР-22/3	Пластина $50 \times 25 \times 5$ мм	$15,2 \pm 2,9$	$34,5 \pm 3,4$	$5,23 \pm 0,32$	$1,52 \pm 0,12$	$3,12 \pm 0,12$
5		Фр. $-2,0 - +0,63$ мм	$14,5 \pm 3,2$	$32,1 \pm 2,8$	$5,12 \pm 0,29$	$1,23 \pm 0,10$	$2,99 \pm 0,15$
6		Фр. $-0,63$ мм	$12,3 \pm 2,4$	$33,8 \pm 3,1$	$5,25 \pm 0,31$	$1,42 \pm 0,12$	$3,56 \pm 0,22$
7	АР-22/4	Пластина $28 \times 24 \times 5$ мм	$16,8 \pm 1,5$	$28,9 \pm 3,5$	$4,28 \pm 0,42$	$1,56 \pm 0,09$	$2,99 \pm 0,18$
8		Фр. $-2,0 - +0,63$ мм	$14,2 \pm 3,2$	$27,8 \pm 2,2$	$5,41 \pm 0,24$	$1,45 \pm 0,08$	$3,12 \pm 0,15$
9		Фр. $-0,63$ мм	$15,9 \pm 2,4$	$29,8 \pm 3,6$	$5,01 \pm 0,28$	$1,66 \pm 0,11$	$3,22 \pm 0,18$

Примечание. 1, 4, 7 — плотная порода (пластинка) типового образца; 2, 3, 5, 6, 8, 9 — зерновой материал (порошки) от дробления породы, фракции рассева.

пределением данного металла в природных объектах. Следует отметить, что установка ИНАА с радионуклидным источником нейтронов ^{252}Cf по-

зволяет облучать образцы объемом $50 - 100 \text{ см}^3$, что обеспечивает высокую представительность пробы и может минимизировать ошибку, связан-

Таблица 10. Результаты определения металлов методом ИНАА в Институте химии ДВО РАН (ИХ) и в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова (ПИЯФ)

Table 10. Results of metal determination by the INAA method at the Institute of Chemistry (Far East Branch of the Russian Academy of Sciences) and at the B. P. Konstantinov St. Petersburg Institute of Nuclear Physics

Номер образца	Шифр образца	Место анализа	Sc	La	Sm	Eu	Au
1	AP-24	ИХ	10,6 ± 0,4	31,2 ± 1,1	5,07 ± 0,18	1,60 ± 0,07	<0,05
		ПИЯФ [35]	14,65 ± 0,45	25,8 ± 1,8	5,81 ± 0,26	1,96 ± 0,06	11,08 ± 0,15
2	AP-22/3	ИХ	17,7 ± 1,5	31,4 ± 2,6	5,18 ± 0,44	1,67 ± 0,14	<0,05
		ПИЯФ [35]	13,35 ± 0,37	32,2 ± 1,1	4,97 ± 0,15	2,90 ± 0,15	<0,05
3	AP-22/4	ИХ	14,2 ± 1,0	23,7 ± 1,0	5,34 ± 0,22	1,25 ± 0,07	0,06 ± 0,02
		ПИЯФ [35]	6,98 ± 0,25	27,1 ± 1,2	4,99 ± 0,12	2,75 ± 0,14	7,40 ± 0,18

ную с неоднородным распределением определяемого элемента в образце.

Заключение

Метод ИНАА с радионуклидным источником ^{252}Cf , несмотря на невысокий по сравнению с ядерным реактором поток нейтронов, позволяет достоверно определять низкие содержания стратегически важных редкоземельных элементов (Sc, La, Sm, Eu, Dy) на уровне, сопоставимом с их кларками, в исследованных высокоуглеродистых графитоносных образцах. Содержание углерода в образце значительно не сказывается на точности анализа. Ключевым преимуществом ИНАА при анализе труднорастворимых углеродсодержащих материалов является неразрушающий характер метода. Предлагаемый методический подход позволяет обойтись без сложной процедуры разложения образца, отделения аналита и внесения связанных с этим погрешностей. Выявленное в ходе исследования отсутствие значимой зависимости результатов ИНАА от содержания углерода, плотности и крупности исследуемых образцов позволяет дополнительно упростить процедуру пробоподготовки и снизить количество необходимых стандартных образцов.

Финансирование

Исследование высокоуглеродистых проб методом ИНАА выполнено за счет государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук, тема № 0205-2023-0002. Изучение графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-17-00093.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.т.н. И. Е. Васильевой (Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН) за предоставленные

стандартные образцы зол бурого угля и черных сланцев.

Конфликт интересов

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hu Y., You M., Liu G., et al.** The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues / *Energies*. 2021. Vol. 14. N 15. P 4710. DOI: 10.3390/en14154710
2. **Wu Y. F., Evans K., Fisher L. A., et al.** Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system / *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2020. Vol. 276. P. 345 – 362. DOI: 10.1016/j.gca.2020.03.006
3. **Шепель Е. В., Аюпова Н. Р., Рассомахин М. А., Хворов П. В.** Торий-уран-редкоземельная минерализация угаханского золоторудного месторождения в углеродистых сланцах, бодайбинский рудный район (Иркутская область) / *Минералогия*. 2021. Т. 7. № 3. С. 78 – 93. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-5
4. **Ланидус А. Л., Худяков Д. С., Бейлина Н. Ю. и др.** Твердые горючие ископаемые как источник микроэлементов / *Химия твердого топлива*. 2022. № 1. С. 3 – 18. DOI: 10.31857/S0023117722010030
5. **Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Руслан А. В.** Новый генетический тип золотой минерализации в графитоносных породах Приморья / *Материалы международной конференции «Золото Фенноскандинавского щита»*, Петрозаводск, Карельский научный центр РАН, 2013. С. 176 – 179.
6. **Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др.** Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
7. **Вялов В. И., Кузеванова Е. В., Нелобов П. А. и др.** Редкометалльно-угольные месторождения Приморья / *Разведка и охрана недр*. 2010. № 12. С. 53 – 57.
8. **Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Руслан А. В. и др.** Природа графитизации и благороднометалльной минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье / *Геология рудных месторождений*. 2013. Т. 55. № 4. С. 261 – 281. DOI: 10.7868/S0016777013040047
9. **Еськина В. В., Дальнова О. А., Турсунов Л. Х. и др.** Определение натрия в высококочистом графите методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 1. С. 5 – 7.
10. **Середин В. В.** Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах / *Geo-*

- логия рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3 – 36. DOI: 10.1134/S1075701507010011
11. **Pinto F. G., Junior R. E., Saint-Pierre T. D.** Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 12. P. 1537 – 1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778
 12. **Сялчев И. Ю.** Комплексование инструментального нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания редкоземельных элементов в геологических образцах / *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 7. С. 616– 628. DOI: 10.31857/S0044450220070142
 13. **Liu Y., Wan B., Xue D.** Sample digestion and combined pre-concentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks / *Molecules.* 2019. Vol. 24. N 9. P. 1778. DOI: 10.3390/molecules24091778
 14. **Cui T., Yu M., Yang Y.** The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2023. Vol. 1048. P. 167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878
 15. **Das D. D., Sharma N., Chawla P. A.** Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2023. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841
 16. **Kanwar V. S., Sharma A., Srivastav A. L., Rani L.** Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review / *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27. P. 44835 – 44860. DOI: 10.1007/s11356-020-10713-3
 17. **Ahmed M. E., Bounouira H., Abbo M. A., et al.** Utilizing the k_0 -IAEA program to determine rare earth elements in soil samples from gold-mining areas in Sudan / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 6. P. 1707 – 1721. DOI: 10.1007/s10967-023-08886-5
 18. **Begum M., Khan R., Roy D. K., et al.** Geochemical characterization of Miocene core sediments from Shahbazpur gas-wells (Bangladesh) in terms of elemental abundances by Instrumental Neutron Activation Analysis / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 329. N 1. P. 239 – 252. DOI: 10.1007/s10967-021-07770-4
 19. **Attallah M. F., Abdou F. S., Aly H. F.** Microanalysis and signature of rare earth elements in geochemical samples using neutron activation analysis / *Radiochim. Acta.* 2021. Vol. 109. N 3. P. 225 – 232. DOI: 10.1515/ract-2020-0101
 20. **Khan R., Mohanty S., Sengupta D.** Elemental distribution in core sediments of Podampata coast, eastern Odisha, India: potentiality of rare earth elements and Th exploration / *African J. Geosci.* 2021. Vol. 14. P. 1 – 11. DOI: 10.1007/s12517-020-06371-x
 21. **Fungaro D. A., Silva P. S. C., Izidoro J. C., Hower J. C.** Trace elements in coal, coal combustion products and soil from coal-fired power plant area evaluated by neutron activation analysis / *J. Phys. Chem. Res.* 2021. Vol. 3. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.36266/JPCR/130
 22. **Samanta S. K., Sengupta A., Acharya R., Pujari P. K.** Standardization and validation of k_0 -based Neutron Activation Analysis using Apsara-U reactor and its application to pure iron metal and coal sample for trace element determination / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2021. Vol. 1018. P. 165856. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165856
 23. **Mhlongo S., Buffler A., Hutton T., Ndabeni Z.** A multimodal neutron-based technique for the elemental analysis of materials in bulk / *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023. Vol. 2586. N 1. P. 012126. DOI: 10.1088/1742-6596/2586/1/012126
 24. **Ghosh M., Chavan T. A., Reddy G. L. N., et al.** Determination of Impurities in Graphite Using Proton Induced Gamma Ray Emission, Total Reflection X-ray Fluorescence and Instrumental Neutron Activation Analysis / *Anal. Chem. Lett.* 2022. Vol. 12. N 4. P. 437 – 450. DOI: 10.1080/22297928.2022.2108722
 25. **Munita C. S., Glascock M. D., Hazenfratz R.** Neutron activation analysis: an overview. In the book: *Recent advances in analytical techniques.* Vol. 3. (Ed. by Atta-ur-Rahman, S. A. Ozkan). — Bentham Science Publishers, 2019. P. 179 – 227.
 26. **Музафаров А. М., Мустафоев М. А., Кулматов Р. А., Шарафутдинов У. З.** Анализ золота и сопутствующих элементов в ионообменных смолах с помощью инструментального нейтронно-активационного метода / *Горный информационно-аналитический бюллетень (науч.-технич. журн.).* 2021. № 3 – 1. С. 110 – 118. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_110
 27. **Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zhelezov V.** Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 9. P. 3753 – 3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z
 28. The NDC k_0 -database 2015. Web site of the k_0 -International scientific committee. <http://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Links.html> (дата обращения 17.12.2023).
 29. **Смагунова А. Н., Карпукова О. М.** Методы математической статистики в аналитической химии. — М.: Юрайт, 2023. — 364 с.
 30. **Строгов Ю. В.** Основы нейтронной физики: уч. пособие. — М.: МИФИ, 2008. — 204 с.
 31. **Kuselman I., Fajgelj A.** IUPAC/CITAC Guide: Selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants — chemical analytical laboratories (IUPAC Technical Report) / *Pure Appl. Chem.* 2010. Vol. 82. N 5. P. 1099 – 1135. DOI: 10.1351/PAC-REP-09-08-15
 32. **Ketris M. P., Yudovich Y. E.** Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / *Int. J. Coal Geol.* 2009. Vol. 78. N 2. P. 135 – 148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002
 33. **Rudnick R. L., Gao S.** Composition of the continental crust / *Treatise Geochem.* 2nd edition. 2005. Vol. 4. P. 1 – 51. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
 34. **Ханчук А. И., Андросов Д. В., Молчанов В. П.** Первые данные о проявлениях благороднометалльно-редкоземельной минерализации в графитоносных породах северной окраины Ханкайского террейна / *Докл. Академии наук.* 2018. Т. 482. № 6. С. 705 – 707. DOI: 10.31857/S086956520002955-3
 35. **Зиновьев В. Г., Митропольский И. А., Окунев И. С., Шуляк Г. И.** Исследования проявления золотого оруденения в углеродистых породах методом инструментального нейтронного активационного анализа (ИНАА) в ПИЯФ КНЦ — Материалы международной конференции «Золото Фенноскандинавского щита». Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. С. 163.

REFERENCES

1. **Hu Y., You M., Liu G., et al.** The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues / *Energies.* 2021. Vol. 14. N 15. P. 4710. DOI: 10.3390/en14154710
2. **Wu Y. F., Evans K., Fisher L. A., et al.** Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system / *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2020. Vol. 276. P. 345 – 362. DOI: 10.1016/j.gca.2020.03.006
3. **Shepel E. V., Ayupova N. R., Rassomakhin M. A., Khvorov P. V.** Thorium, uranium and rare earth mineralization in rocks of the Ugakhan gold deposit, Bodaibo ore region / *Mineralogy.* 2021. Vol. 7. N 3. P. 78 – 93. [in Russian]. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-5
4. **Lapidus A. L., Khudyakov D. S., Beilina N. Y., et al.** Solid fossil fuels as a source of trace elements / *Solid Fuel Chem.* 2022. Vol. 56. N 1. P. 1 – 14. DOI: 10.31857/S0023117722010030
5. **Khanchuk A. I., Plyusnina L. P., Ruslan A. V.** New genetic type of gold mineralization in graphite-bearing rocks of Primorye / *Proc. of the international conf. “Gold of the Fenno-scandinavian Shield”*, Petrozavodsk, Karelian Scientific Center of RAS, 2013. P. 176 – 179 [in Russian].
6. **Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al.** Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44

7. **Vyalov V. I., Kuzevanova E. V., Nelyubov P. A., et al.** Rare-metal-coal deposits of Primorye / *Razvedka Okhrana Nedr.* 2010. N 12. P. 53 – 57 [in Russian].
8. **Khanchuk A. I., Plyusnina L. P., Ruslan A. V., et al.** Nature of graphitization and noble metal mineralization in metamorphic rocks of the northern Khanka Terrane, Primorye / *Geol. Ore Deposits.* 2013. Vol. 55. P. 225 – 244. DOI: 10.1134/S1075701513040041
9. **Eskina V. V., Dalnova O. A., Tursunov L. Kh., et al.** Determination of Sodium in High-Purity Graphite by High Resolution Continuum Source Electro-Thermal Atomic Absorption Spectrometry (HRCS-ETAAS) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2016. Vol. 82. N 1. P. 5 – 7 [in Russian].
10. **Seredin V. V.** Distribution and formation conditions of noble metal mineralization in coal-bearing basins / *Geol. Ore Deposits.* 2007. Vol. 49. P. 1 – 30. DOI: 10.1134/S1075701507010011
11. **Pinto F. G., Junior R. E., Saint’Pierre T. D.** Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N 12. P. 1537 – 1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778
12. **Silachyov I. Yu.** Combination of instrumental neutron activation analysis with x-ray fluorescence spectrometry for the determination of rare-earth elements in geological samples / *J. Anal. Chem.* 2020. Vol. 75. N 7. P. 878 – 889. DOI: 10.1134/S106193482007014X
13. **Liu Y., Wan B., Xue D.** Sample digestion and combined pre-concentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks / *Molecules.* 2019. Vol. 24. N 9. P. 1778. DOI: 10.3390/molecules24091778
14. **Cui T., Yu M., Yang Y.** The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2023. Vol. 1048. P. 167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878
15. **Das D. D., Sharma N., Chawla P. A.** Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2023. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841
16. **Kanwar V. S., Sharma A., Srivastav A. L., Rani L.** Phytoremediation of toxic metals present in soil and water environment: a critical review / *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27. P. 44835 – 44860. DOI: 10.1007/s11356-020-10713-3
17. **Ahmed M. E., Bounouira H., Abbo M. A., et al.** Utilizing the k_0 -IAEA program to determine rare earth elements in soil samples from gold-mining areas in Sudan / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 6. P. 1707 – 1721. DOI: 10.1007/s10967-023-08886-5
18. **Begum M., Khan R., Roy D. K., et al.** Geochemical characterization of Miocene core sediments from Shahbazpur gaswells (Bangladesh) in terms of elemental abundances by Instrumental Neutron Activation Analysis / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 329. N 1. P. 239 – 252. DOI: 10.1007/s10967-021-07770-4
19. **Attallah M. F., Abdou F. S., Aly H. F.** Microanalysis and signature of rare earth elements in geochemical samples using neutron activation analysis / *Radiochim. Acta.* 2021. Vol. 109. N 3. P. 225 – 232. DOI: 10.1515/ract-2020-0101
20. **Khan R., Mohanty S., Sengupta D.** Elemental distribution in core sediments of Podampata coast, eastern Odisha, India: potentiality of rare earth elements and Th exploration / *Ara-bian J. Geosci.* 2021. Vol. 14. P. 1 – 11. DOI: 10.1007/s12517-020-06371-x
21. **Fungaro D. A., Silva P. S. C., Izidoro J. C., Hower J. C.** Trace elements in coal, coal combustion products and soil from coal-fired power plant area evaluated by neutron activation analysis / *J. Phys. Chem. Res.* 2021. Vol. 3. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.36266/JPCR/130
22. **Samanta S. K., Sengupta A., Acharya R., Pujari P. K.** Standardization and validation of k_0 -based Neutron Activation Analysis using Apsara-U reactor and its application to pure iron metal and coal sample for trace element determination / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2021. Vol. 1018. P. 165856. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165856
23. **Mhlongo S., Buffler A., Hutton T., Ndabeni Z.** A multimodal neutron-based technique for the elemental analysis of materials in bulk / *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023. Vol. 2586. N 1. P. 012126. DOI: 10.1088/1742-6596/2586/1/012126
24. **Ghosh M., Chavan T. A., Reddy G. L. N., et al.** Determination of Impurities in Graphite Using Proton Induced Gamma Ray Emission, Total Reflection X-ray Fluorescence and Instrumental Neutron Activation Analysis / *Anal. Chem. Lett.* 2022. Vol. 12. N 4. P. 437 – 450. DOI: 10.1080/22297928.2022.2108722
25. **Munita C. S., Glascock M. D., Hazenfratz R.** Neutron activation analysis: an overview. In the book: *Recent advances in analytical techniques.* Vol. 3. (Ed. by Atta-ur-Rahman, S. A. Ozkan). — Bentham Science Publishers, 2019. P. 179 – 227.
26. **Muzafarov A. M., Mustafoev M. A., Kulmatov R. A., Sharafutdinov U. Z.** Instrumental neutron activation analysis of gold and associated elements in ion-exchange resins / *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021. N 3 – 1. P. 110 – 118 [in Russian]. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_110
27. **Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zhelezov V.** Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 / *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. N 9. P. 3753 – 3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z
28. The NDC k_0 -database 2015. Web site of the k_0 -International scientific committee. <http://www.kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Links.html> (accessed December 17, 2023).
29. **Smagunova A. N., Karpukova O. M.** *Methods of mathematical statistics in analytical chemistry.* — Moscow: Yurait, 2023. — 364 p. [in Russian].
30. **Strogov Yu. V.** *Fundamentals of neutron physics: textbook.* — Moscow: Izd. MIFI, 2008. — 204 p. [in Russian].
31. **Kuselman I., Fajgelj A.** *IUPAC/CITAC Guide: Selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants — chemical analytical laboratories (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem.* 2010. Vol. 82. N 5. P. 1099 – 1135. DOI: 10.1351/PAC-REP-09-08-15
32. **Ketris M. P., Yudovich Y. E.** Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / *Int. J. Coal Geol.* 2009. Vol. 78. N 2. P. 135 – 148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002
33. **Rudnick R. L., Gao S.** *Composition of the continental crust / Treatise Geochem.* 2nd edition. 2005. Vol. 4. P. 1 – 51. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
34. **Khanchuk A. I., Molchanov V. P., Androsov D. V.** First Data on Noble Metal-Rare Earth Mineralization in Graphite-Bearing Rocks of the Northern Margin of the Khanka Terrain / *Dokl. Earth Sciences.* 2018. Vol. 482. P. 1362 – 1364. DOI: 10.1134/S1028334X18100239
35. **Zinoviev V. G., Mitropolsky I. A., Okunev I. S., Shulyak G. I.** Studies of gold mineralization in carbonaceous rocks by the method of instrumental neutron activation analysis (INAA) in PNPI / *Proc. International Conference “Gold of the Fennoscandinavian shield”, Petrozavodsk, Karelian Scientific Center of RAS,* 2013. P. 163 [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-31-39>

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ПРИЧИН КОРРОЗИИ НА ГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ

© **Руслан Кизитович Вагапов***, **Ольга Геннадьевна Михалкина**

Газпром ВНИИГАЗ, Россия, 142717, Московская обл., г.о. Ленинский, пос. Развилка, ул. Газовиков, зд. 15, стр. 1;
*e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

*Статья поступила 5 сентября 2023 г. Поступила после доработки 26 октября 2023 г.
Принята к публикации 23 января 2024 г.*

Для контроля агрессивности эксплуатационных условий нефтегазовых объектов и обеспечения их безопасной и надежной работы применяют различные методы коррозионного мониторинга. Один из них — анализ образующихся продуктов коррозии и других осадков и отложений для получения данных об их составе. В работе представлены результаты исследования осадков при определении механизмов и причин возникновения коррозионных процессов с последующей выработкой мер по устранению факторов их развития. Исследовали состав осадков, образующихся на объектах газового комплекса. Неорганические соединения и элементный состав анализировали методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Выявлено, что в составе осадков присутствует элементарная сера, свидетельствующая о наличии в системе опасных серосодержащих соединений (например, H_2S). С помощью ИК-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии определены органические составляющие осадков, образующихся при приготовлении раствора ингибитора коррозии в метаноле. Показано, что причина их образования — присутствие в растворе нефтяных углеводородов. При анализе осадков, формирующихся внутри трубы для транспортировки воды, установлено, что в их состав входят оксиды и гидроксиды железа. Вместе с тем в местах сквозного дефекта на наружной поверхности трубы образуются продукты коррозии, состоящие из гидроксидов Fe(II) или Fe(III) с прослойками анионов и молекул воды — так называемая «зеленая ржавчина». Нестойкие в условиях эксплуатации такие осадки не способны обеспечить защиту стальной поверхности от коррозии. Полученные результаты могут быть использованы при проведении коррозионного мониторинга на газовых объектах для идентификации факторов коррозии, влияющих на образование осадков и отложений.

Ключевые слова: условия испытаний; продукты коррозии; водопроводная вода; «зеленая ржавчина»; метод рентгеновской дифракции; ИК-спектроскопия; сканирующая электронная микроскопия.

RESEARCH OF PRECIPITATIONS IN ASSESSING THE CAUSES OF CORROSION AT GAS FACILITIES

© **Ruslan K. Vagapov***, **Olga G. Mikhalkina**

LLC Gazprom VNIIGAZ, 15, str. 1, ul. Gazovikov, Razvilka, Leninsky, Moscow obl., 142717, Russia;
*e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Received September 5, 2023. Revised October 26, 2023. Accepted January 23, 2024.

Various methods of corrosion monitoring are used to control the aggressiveness of the operating conditions of oil and gas facilities and ensure their safe and reliable operation. One of them is the analysis of the resulting corrosion products and other sediments and deposits to obtain data on their composition. We present the results of studying sediments when determining the mechanisms and causes of corrosion processes followed by the development of measures aimed at the elimination of the factors promoting the

corrosion development. The composition of sediments formed at the facilities of a gas complex was studied. Inorganic compounds and elemental composition were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It is revealed that elemental sulfur is present in the composition of sediments, indicating the presence of dangerous sulfur-containing compounds in the system (for example, H_2S). Using IR spectroscopy and chromate-mass spectrometry, the organic components of sediments formed during preparation of the methanol solution of a corrosion inhibitor were determined. It is shown that the reason for their formation is the presence of oil hydrocarbons in the solution. When analyzing the sediments formed inside the water transport pipe, it was shown that they include iron oxides and hydroxyoxides. At the same time, in places of a through defect on the outer surface of the pipe, corrosion products consisting of Fe(II) or Fe(III) hydroxides with layers of anions and water molecules, the so-called “green rust,” are formed. Unstable under operating conditions, such a sediment is unable to protect the steel surface from corrosion. The results obtained can be used in conducting corrosion monitoring at gas facilities to identify corrosion factors affecting the formation of sediments and deposits.

Keywords: test conditions; corrosion products; tap water; «green rust»; X-ray diffraction; IR spectroscopy; scanning electron microscopy.

Введение

На многих нефтегазовых объектах эксплуатационные условия бывают осложнены присутствием в добываемых углеводородах коррозионно-агрессивных сероводорода (H_2S) и/или диоксида углерода (CO_2) [1]. Для контроля коррозионной активности таких сред применяют различные методы коррозионного мониторинга [2, 3]. Использование того или иного метода зависит от возможностей и ограничений, создаваемых эксплуатационными условиями, а также от задач, стоящих перед системой по мониторингу за техническим состоянием производственного объекта [4, 5].

Как и для любой системы, эффективность коррозионного мониторинга связана с его постоянным развитием и совершенствованием, например, для более точной оценки локальных коррозионных дефектов, на образование которых влияют формирующиеся продукты коррозии [6, 7]. В связи с этим важную роль в рамках коррозионного мониторинга играет исследование морфологии образующихся в процессе коррозии осадков. Это позволяет оценить воздействие состава и фазового состояния продуктов коррозии на механизмы разрушения стальных объектов, взаимосвязь с эксплуатационными условиями и применение химических реагентов (например, ингибиторов коррозии).

Заметим, что для исследования коррозионных продуктов и отложений в промышленной практике нефтегазовых месторождений применение физических методов испытаний пока не получило широкого распространения, и большинство из имеющихся примеров посвящено преимущественно нефтепромышленным средам, эксплуатационные условия которых отличаются от газовых объектов [8 – 11]. Вместе с тем данные методы давно и успешно применяются в лабораторных («идеальных») условиях при анализе поверхностных явлений или для определения, главным образом, отдельных химических соеди-

нений [12, 13]. Для их использования при анализе промышленных сред более сложного состава неорганической и органической природы требуются их апробация и адаптация к реальным условиям эксплуатации. Среди некоторых примеров такого прикладного использования отметим анализ коррозионных продуктов или ингибиторов коррозии методами рентгеновской дифракции (XRD), ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) [14 – 19].

Технологические и коррозионные процессы на газовых объектах, оказывающие негативное влияние на их эксплуатацию, взаимосвязаны и влияют друг на друга [20]. Поэтому их знание и контроль могут позволить оптимизировать технологические параметры работы стального оборудования и трубопроводов для обеспечения их надежности и безопасности.

Цель работы — исследование осадков при определении механизмов и коррозионных факторов внутренней коррозии на газовых объектах.

Материалы, методика, оборудование

XRD-анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) (вертикальная θ - θ -геометрия Брэгга-Брентано). Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом (CuK α -излучение, напряжение — 40 кВ, сила тока — 30 мА). Регистрацию квантов дифрагированного рентгеновского излучения осуществляли с помощью позиционно-чувствительного детектора MYTHEN2 R 1D. Кристаллические фазы идентифицировали путем сравнения рефлексов, полученных от исследуемого образца, с эталонными дифрактограммами соединений из международной базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2 Release 2014. Соотношение кристаллических фаз определяли по методу Ритвельда. Для обработки данных использовали программное обеспечение Crystallographica Search-Match (version 3.1.0.2) и Siroquant (version 3.0).



Рис. 1. Осадки 1 – 6, отобранные на лопатках дожимной компрессорной станции (а), с фильтра перед дренажной линией (б), в системе утилизации промышленных стоков (в), при приготовлении раствора ингибитора коррозии (г), изнутри (д) и снаружи (е) сквозного дефекта на водоводе соответственно

Fig. 1. Sediments 1 – 6 taken from the blades of the booster compressor station (a), from the filter in front of the drainage line (b), in the industrial wastewater disposal system (c), during the preparation of a corrosion inhibitor solution (d), from the inside (e), and from the outside (f) of through defect on the water pipeline, respectively

Для ИК-спектрометрии осадков применяли ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS50 FT-IR с приставкой для съемки нарушенного полного внутреннего отражения. Полученные ИК-спектры анализировали с использованием библиотеки данных OMNIC SPECTRA.

Морфологию осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7000 (Япония), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром для количественного анализа элементного состава путем интегрального сканирования. Для получения СЭМ-изображений применяли детекторы в режиме сканирования вторичных электронов.

ХМС-исследования выполняли на аппаратно-программном комплексе на базе хроматографа «Хроматэк Кристалл-5000.2». Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения масс-спектрометра «Хроматэк Спектр» и библиотеки базы данных NIST11.

Обсуждение результатов

Для предприятий переработки газа и газового конденсата актуальны проблемы образования осадков на внутренней части оборудования, как в результате химических превращений или термической деградации применяемых химических реагентов, так и продуктов коррозии [11, 21 – 23]. Проблемы связаны с тем, что осадки могут

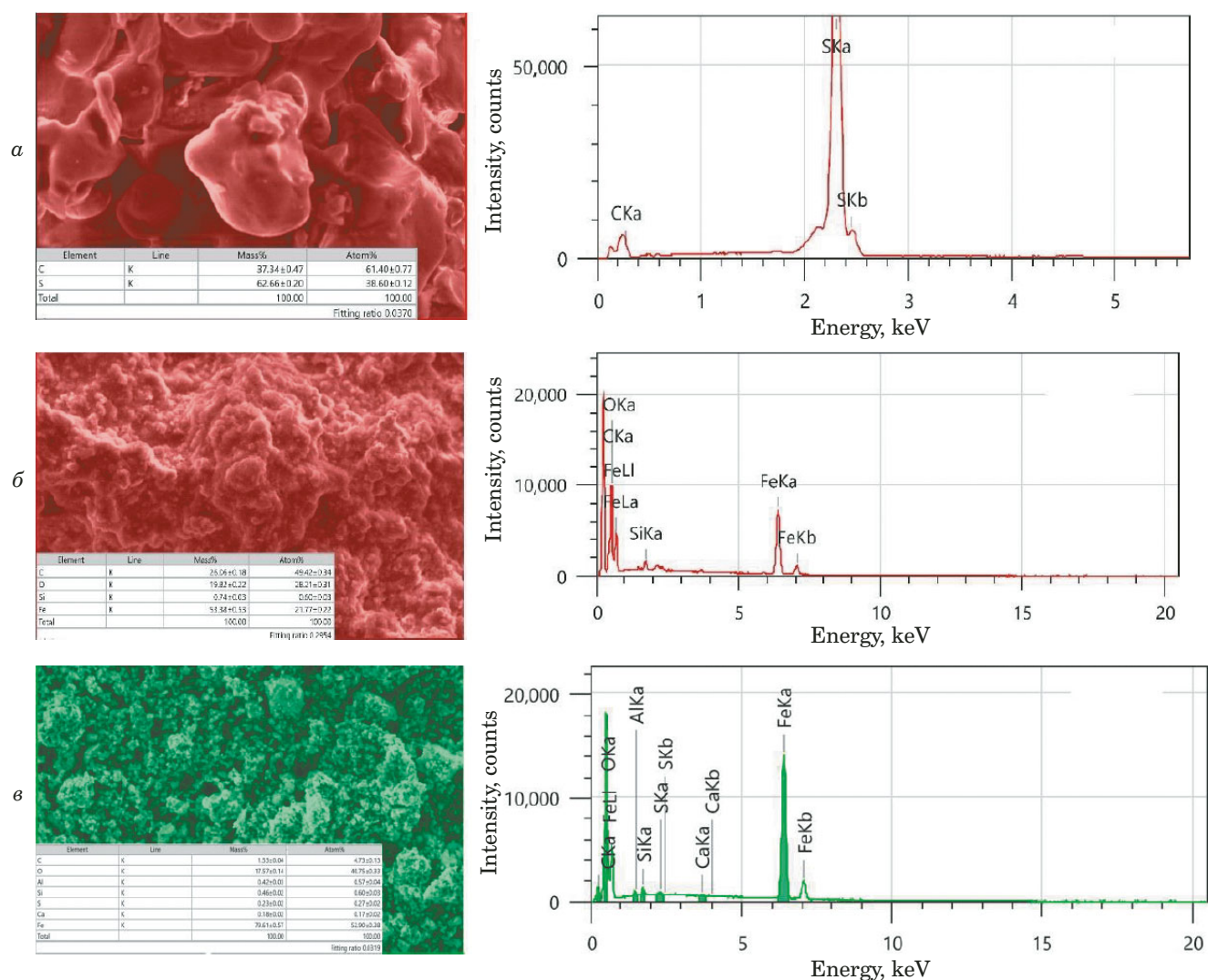


Рис. 2. СЭМ-фотографии и результаты количественного анализа элементного состава осадков 1 (а), 4 (б), 5 (в)

Fig. 2. SEM photographs and results of quantitative analysis of the elemental composition of sediments 1 (a), 4 (b), 5 (c)

снижать теплопроводность стенок теплообменного оборудования, вызывая их перегрев. При этом некоторые образующиеся продукты термодеструкции либо сами являются коррозивными, либо при вторичном термическом распаде способны образовывать коррозионно-агрессивные соединения. Так, формирование отложений в колоннах ректификации и теплообменном оборудовании может приводить к нарушениям режима технологического процесса вплоть до аварийной остановки оборудования [9].

Исследовали осадки (1 – 6), формирующиеся на участках газовых объектов с различными условиями эксплуатации (рис. 1). XRD-анализ показал, что основная и единственная фаза в осадке 1 — α -сера (ромбическая) (S_8) орторомбической кристаллической структуры. Цвет осадка также соответствует окраске данной формы серы.

На микрофотографиях осадков (рис. 2) видно, что размер и форма частиц различны. На поверхности крупных агломератов наблюдаются наноразмерные вкрапления (< 1 мкм), а крупные частицы достигают размеров 50 мкм.

Элементный анализ подтвердил, что в осадке 1 присутствует сера (см. рис. 2, а). Отметим, что образование элементарной серы в качестве осадка на объекте переработки газа означает, что сернистые вещества присутствовали в транспортируемой по газопроводу продукции и воздействовали на него. Присутствующая в составе отложений элементарная сера может выступать дополнительным коррозионным фактором из-за блокировки доступа ингибитора коррозии к металлической поверхности. Кроме того, растворы-нейтрализаторы часто не способны на нее воздействовать [9].

Сернистые соединения могут превращаться в S_8 в процессе окисления при контакте с кислоро-

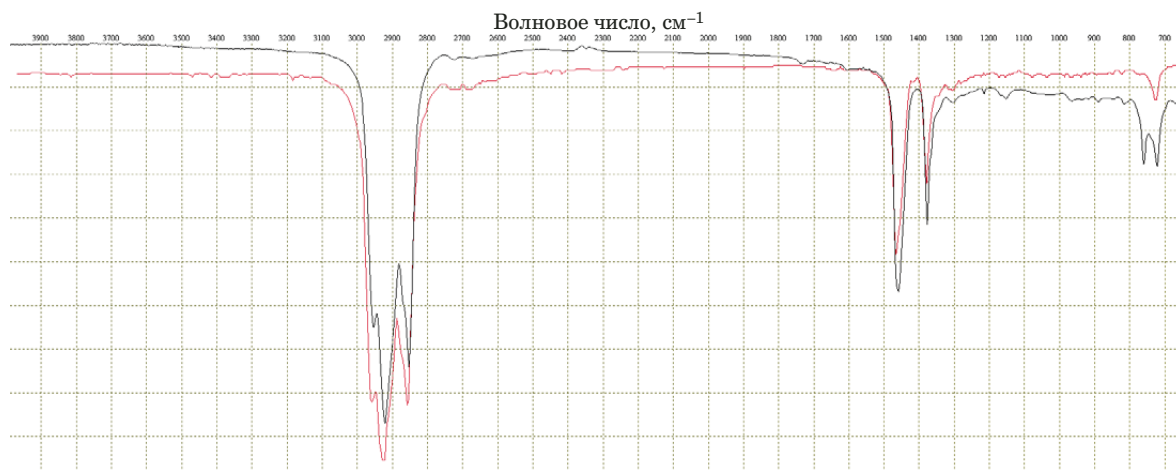


Рис. 4. ИК-спектры поглощения осадка 4 (черный — хлороформенный экстракт, красный — углеводороды нефти (из библиотеки данных))

Fig. 4. IR absorption spectra of sediment 4 [black — chloroform extract, red — oil hydrocarbons (from the database)]

частиц (скопление их в условно называемые сталактиты).

Элементный анализ осадка 4 (см. рис. 2, б) показал присутствие железа и кислорода. Это совпадает с данными XRD-анализа, согласно которому неорганическая часть осадка на 100 % состоит из кристаллического Fe_3O_4 . Смесь нефтяных углеводородов — основного компонента данного образца — могла попасть в раствор ингибитора коррозии только извне, поскольку при его приготовлении использовались не обнаруженные при анализе метанол и соединения имидазолинового типа.

Осадки 5 и 6 образовались на одном и том же трубопроводе, транспортирующем воду для хозяйственных нужд газового объекта, изнутри и снаружи (в месте сквозного дефекта) соответственно.

Осадок 5 с внутренней стороны водовода для транспортировки горячей воды по результатам XRD-анализа состоял из смеси продуктов ржавления железа (83,5 % Fe_3O_4 , 13 % $\gamma\text{-FeO(OH)}$, 2,4 % $\alpha\text{-FeO(OH)}$) с небольшим (1,1 %) присутствием гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Основные компоненты осадка — железо и кислород (см. рис. 2, в). В микроструктуре присутствуют частицы различного размера (в диапазоне нескольких микрометров с наличием отдельных наноразмерных образований) и неправильной формы. Некоторые наиболее крупные (1 – 3 мкм) агрегаты неоднородны и имеют волокнистую структуру. Поверхность больших частиц покрыта значительным количеством включений различной формы, в том числе и с пористой структурой. Такой внешний вид частиц, по-видимому, связан с образованием отложений в результате постепенного наслоения из потока жидкости в про-

цессе длительной эксплуатации водопроводной системы.

XRD-анализ осадка 6 с наружной части трубопровода горячего водоснабжения (см. рис. 3) выявил, что осадок преимущественно состоит из розенита ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ссомольнокита ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), бутлерита ($\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ярозита ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Два последних можно отнести к так называемой «зеленой ржавчине» [25, 26]. Заметим, что к «зеленой ржавчине» относят соединения типа $(\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{An})) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, где x, y, n — индексы, зависящие от состава сред и эксплуатационных условий [27]. В качестве анионов могут присутствовать хлорид-, карбонат- или сульфат-анионы [28, 29]. Их кристаллическая структура состоит из слоев гидроксидов Fe(II) или Fe(III), перемежающихся прослойками анионов и H_2O .

Известно, что на начальных этапах коррозии в водопроводной воде образуются Fe(OH)_2 , окисляемые затем, особенно при повышенной температуре, до Fe(OH)_3 . С участием последних могут формироваться соединения «зеленой ржавчины» в местах дефекта на водопроводе [25, 27] с выходом на внешнюю сторону трубы. При постоянном контакте воды (на внутренней стороне трубы) гидроксид Fe(III) далее преобразуется в различные модификации FeO(OH) , которые переходят в более термодинамически стабильный Fe_3O_4 . Именно такие конечные продукты окисления железа в воде составляют основу осадка 6, образовавшегося на внутренней поверхности водопровода.

Отметим, что соединения «зеленой ржавчины» нестабильны и существуют только во влажных условиях. При постоянном контакте с водой или при воздействии кислорода на воздухе они переходят в модификации FeO(OH) [30].

В осадке 6 фиксировали соединения «зеленой ржавчины» сульфатного типа — бутлерит и ярозит, которые, несмотря на нахождение в воздушной среде, сохранили свою структуру. Однако наблюдали или полное отсутствие прослоек воды, или ее незначительное количество, которое, вероятно, поступало из водовода.

При гидролизе сульфатов железа, которые в осадке 6 представлены розенитом и ссомольнокитом, кислотность среды может уменьшаться [31]. Местное воздействие кислого рН-фактора — одного из основных интенсификаторов коррозии — совместно с агрессивностью анионов воды могло стать одной из причин образования локального дефекта на внутренней поверхности трубы, приведшего впоследствии к сквозной коррозии.

Заключение

Таким образом, применение в рамках коррозионного мониторинга физических методов исследования позволяет определить причины разрушения оборудования или трубопроводов, а также выявить агрессивные факторы и среды эксплуатации, приводящие или оказывающие основное влияние на развитие коррозии на газовых объектах. Наиболее эффективно XRD-методом можно определить неорганические компоненты осадков (оксиды/гидроксиды железа, выкристаллизовавшиеся из водной среды соли и др.). Параллельное применение элементного анализа на СЭМ дает возможность проверить и подтвердить результаты XRD-метода. С помощью СЭМ-изображений микроструктуры можно оценить размеры, форму и текстуру частиц анализируемого образца. При анализе органических соединений, например, компонентов стабильного конденсата, ингибиторов коррозии и др., данные по их составу можно получить при использовании ИК-спектрометрии и ХМС-метода.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вагапов Р. К. Коррозионное разрушение стального оборудования и трубопроводов на объектах газовых месторождений в присутствии агрессивных компонентов / Технология металлов. 2021. № 3. С. 47 – 54. DOI: 10.31044/1684-2499-2021-0-3-47-54
2. Rajendran V., Prathuru A., Fernandez C., Faisal N. Corrosion monitoring at the interface using sensors and advanced sensing materials: methods, challenges and opportunities / Corrosion Engineering, Science and Technology. 2023. Vol. 58. N 3. P 281 – 321. DOI: 10.1080/1478422X.2023.2180195
3. Вагапов Р. К., Ибатуллин К. А., Ярковой В. В. Сравнение инструментальных методов коррозионного мониторинга для условий объектов переработки углеводородов / Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2022. № 4. С. 38 – 41.
4. Артеменков В. Ю., Корякин А. Ю., Дикамов Д. В. и др. Организация коррозионного мониторинга на объектах второго участка Ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / Газовая промышленность. 2017. Т. 754. С. 74 – 79.
5. Кантюков Р. Р., Запезалов Д. Н., Вагапов Р. К., Ибатуллин К. А. Сравнительный анализ основных методов коррозионного мониторинга объектов добычи углеводородов / Наука и техника в газовой промышленности. 2022. Т. 91. № 3. С. 45 – 55.
6. Кобычев В. Ф., Игнатов И. В., Шустов И. Н. и др. Совершенствование системы коррозионного мониторинга объектов добычи углеводородов Ачимовских отложений / Нефтепромысловое дело. 2022. Т. 639. № 3. С. 54 – 61. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-3(639)-54-61
7. Слугин П. П., Ягафаров И. Р., Запезалов Д. Н. и др. Анализ коррозионных факторов воздействия промышленных сред газосборного коллектора по сравнительным результатам комплекса данных (на примере объектов Ачимовских отложений Уренгойского НГКМ) / Наука и техника в газовой промышленности. 2022. Т. 92. № 4. С. 44 – 51.
8. Кунаев Р. У., Глухова И. О., Патрушев М. Г. и др. Идентификация высокомолекулярных нафтеновых кислот в нефти и способы управления отложениями их кальциевых солей на платформах проекта «Сахалин-2» / Нефтяное хозяйство. 2023. № 3. С. 89 – 94. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94
9. Федоров И. И., Беркович К. В., Вандышева Е. С. и др. Исследование нетипичных сероорганических отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 9. С. 42 – 46. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-42-46
10. Кладова А. В., Шамсутдинова Е. В. Идентификация проб отложений, образующихся в скважинном оборудовании / Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2021. Т. 351. № 3. С. 33 – 35. DOI: 10.33285/2413-5011-2021-3(351)-33-35
11. Kamal M., Hussein I., Mahmoud M., et al. Oilfield scale formation and chemical removal: a review / Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 171. P. 127 – 139. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.037
12. Maurice V., Marcus Ph. Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales / Progress in Materials Science. 2018. Vol. 95. P. 132 – 171. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.001
13. Пыцкий И. С., Кузнецова Е. С., Буряк А. К. Имиджинг поверхности в прикладных исследованиях / Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1499 – 1505. DOI: 10.31857/S0044453722100260
14. Demoz A., Papavinasam S., Omotoso O., et al. Effect of Field Operational Variables on Internal Pitting Corrosion of Oil and Gas Pipelines / Corrosion. 2009. Vol. 65. N 11. P. 741 – 747. DOI: 10.5006/1.3319100
15. Вагапов Р. К., Михалкина О. Г. Исследование продуктов углекислотной коррозии методом рентгеновской дифракции / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 9. С. 35 – 41. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-35-41
16. Dong B., Liu W., Zhang Y., et al. Comparison of the characteristics of corrosion scales covering 3Cr steel and X60 steel in CO₂-H₂S coexistence environment / Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. Vol. 80. Art. 103371. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.001

17. **Ракитин А. Р., Боженкова Г. С., Киселев С. А. и др.** Инфракрасная спектроскопия для контроля качества ингибиторов коррозии / Нефтепромысловое дело. 2022. Т. 647. № 11. С. 69 – 76. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-11(647)-69-76
18. **Шарафиева Р. Р., Умарова Н. Н., Сопин В. Ф.** Применение методов ИК-спектроскопии и хемометрики в анализе имидазолинов / Вестник Технологического университета. 2023. Т. 26. № 6. С. 62 – 65. DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_6_62
19. **Буряк А. К., Платонова Н. П., Пыцкий И. С., Ульянов А. В.** Масс-спектрометрия для исследования коррозионных процессов на поверхностях конструкционных материалов / Аналитика. 2019. Т. 9. № 2. С. 126 – 135. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.2.126.135
20. **Кантюков Р. Р., Запезалов Д. Н., Вагапов Р. К.** Системный подход к обеспечению технологической и коррозионной безопасности на объектах переработки углеводородного сырья / Коррозия: материалы, защита. 2022. № 6. С. 19 – 28. DOI: 10.31044/1813-7016-2022-0-6-19-28
21. **Engel D., Northrop P.** Manage contaminants in amine treating units. Part 2. Rich amine filtration, inlet separation and amine foaming / Hydrocarbon Processing. 2018. Vol. 97. N 7. P 41 – 45.
22. **Yong A., Obanijesu E.** Influence of natural gas production chemicals on scale production in MEG regeneration systems / Chem. Eng. Science. 2015. Vol. 130. P 172 – 182. DOI: 10.1016/j.ces.2015.03.037
23. **Колосов В. М., Власова Г. В., Пивоварова Н. А., Неупокоев В. А.** Проблемы образования отложений в технологическом оборудовании при переработке газового конденсата / Газовая промышленность. 2019. Т. 781. № 3. С. 73 – 82.
24. **Завьялов В. В.** Особенности коррозионного разрушения газопроводов, предназначенных для сбора и транспорта попутного нефтяного газа / Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2019. № 3. С. 70 – 75. DOI: 10.5510/OGP20190300399
25. **Yao W., Zhang J., Gu K., et al.** Synthesis, characterization and performances of green rusts for water decontamination: a review / Environmental Pollution. 2022. Vol. 304. Art. 119205. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119205
26. **Zhang H., Liu D., Zhao L., et al.** Review on corrosion and corrosion scale formation upon unlined cast iron pipes in drinking water distribution systems / Journal of Environmental Sciences. 2022. Vol. 117. P 173 – 189. DOI: 10.1016/j.jes.2022.04.024
27. **Świetlik J., Raczek-Stanisławiak U., Piszora P., Nawrocki J.** Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts / Water Research. 2012. Vol. 46. N 1. P 1 – 10. DOI: 10.1016/j.watres.2011.10.006
28. **Aissa R., Francois M., Ruby Ch., et al.** Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation / Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. Vol. 130. N 5 – 6. P 1016 – 1019. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.020
29. **Refait Ph., Abdelmoula M., Génin J.-M.** Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions / Corrosion Science. 1998. Vol. 40. N 9. P 1547 – 1560. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00066-3
30. **Usman M., Byrne J., Chaudhary A., et al.** Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals / Chemical Reviews. 2018. Vol. 118. N 7. P 3251 – 3304. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00224
31. **Бурлов В. В., Алдыбеева А. И., Кузинова Т. М.** Система защиты от коррозии оборудования переработки нефти. — СПб.: Профессия, 2015. — 336 с.
2. **Rajendran V., Prathuru A., Fernandez C., Faisal N.** Corrosion monitoring at the interface using sensors and advanced sensing materials: methods, challenges and opportunities / Corrosion Engineering, Science and Technology. 2023. Vol. 58. N 3. P 281 – 321. DOI: 10.1080/1478422X.2023.2180195
3. **Vagapov R. K., Ibatullin K. A., Yarkovoi V. V.** Comparison of corrosion monitoring instrument methods for hydrocarbon processing object conditions / Chemical and Petroleum Engineering. 2022. Vol. 58. N 3 – 4. P. 338 – 333. DOI: 10.1007/s10556-022-01095-z
4. **Artemenkov V. Yu., Koryakin A. Yu., Dikamov D. V., et al.** Arrangement of corrosion monitoring at facilities of the second site of Achim deposits at Urengoy oil-gas-condensate field / Gas Industry of Russia. 2017. Vol. 754. P. 74 – 79 [in Russian].
5. **Kantuykov R. R., Zapevalov D. N., Vagapov R. K., Ibatullin K. A.** Comparative analysis of the key methods of corrosion monitoring at hydrocarbon production facilities / Science & technology in the gas industry. 2022. Vol. 91. N 3. P. 45 – 55 [in Russian].
6. **Kobychev V. F., Ignatov I. V., Shustov I. N., et al.** Improvement of the corrosion monitoring system of the hydrocarbons production facilities of the Achimov sediments / Oilfield engineering. 2022. Vol. 639. N 3. P. 54 – 61 [in Russian]. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-3(639)-54-61
7. **Slugin P. P., Yagafarov I. R., Zapevalov D. N., et al.** Analysis of corrosion influencing factors of field environments of gas gathering header based on the comparative data set outcomes (on the example of the Achimov field facilities at the Urengoy-skoye oil and gas condensate field) / Science & technology in the gas industry. 2022. Vol. 92. N 4. P. 44 – 51 [in Russian].
8. **Kunaev R. U., Glukhova I. O., Patrushev M. G., et al.** Identification of high-molecular weight naphthenic acids in crude oil and methods of management of their calcium salts deposits on Sakhalin-2 project assets / Oil Industry. 2023. N 3. P. 89 – 94 [in Russian]. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94
9. **Fedorov I. I., Berkovich K. V., Vandysheva E. S., et al.** Study of atypical organosulfur deposits in the heat-exchange equipment of primary oil refining units / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 9. P. 42 – 46 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-42-46
10. **Kladova A. V., Shamsutdinova E. V.** Identification of sediment samples in a well equipment / Geology, geophysics and development of oil and gas fields. 2021. Vol. 351. N 3. P. 33 – 35 [in Russian]. DOI: 10.33285/2413-5011-2021-3(351)-33-35
11. **Kamal M., Hussein I., Mahmoud M., et al.** Oilfield scale formation and chemical removal: a review / Journal of Petroleum Science and Engineering. 2018. Vol. 171. P. 127 – 139. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.07.037
12. **Maurice V., Marcus Ph.** Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales / Progress in Materials Science. 2018. Vol. 95. P. 132 – 171. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.001
13. **Pytskiy I. S., Kuznetsova E. S., Buryak A. K.** Surface imaging in applied research / Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. Vol. 96. N 10. P. 2215 – 2221. DOI: 10.1134/s0036024422100260
14. **Demoz A., Papavinasam S., Omotoso O., et al.** Effect of Field Operational Variables on Internal Pitting Corrosion of Oil and Gas Pipelines / Corrosion. 2009. Vol. 65. N 11. P. 741 – 747. DOI: 10.5006/1.3319100
15. **Vagapov R. K., Mikhalkina O. G.** Study of carbon dioxide corrosion products by the X-ray diffraction method / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 9. P. 35 – 41 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-35-41
16. **Dong B., Liu W., Zhang Y., et al.** Comparison of the characteristics of corrosion scales covering 3Cr steel and X60 steel in CO₂-H₂S coexistence environment / Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. Vol. 80. Art. 103371. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.001
17. **Rakitin A. R., Bozhenkova G. S., Kiselev S. A., et al.** Infrared spectroscopy for quality control of corrosion inhibitors / Oilfield engineering. 2022. Vol. 647. N 11. P. 69 – 76 [in Russian]. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-11(647)-69-76
18. **Sharafieva R. R., Umarova N. N., Sopin V. F.** Application of IR spectroscopy and chemometrics in the analysis of imidazo-

REFERENCES

1. **Vagapov R. K.** Corrosion Destruction of Steel Equipment and Pipelines at Gas Field Facilities in the Presence of Aggressive Components / Steel in Translation. 2023. Vol. 53. N 1. P. 5 – 10. DOI: 10.3103/S096709122301013

18. **Sharafieva R. R., Umarova N. N., Sopin V. F.** Application of IR spectroscopy and chemometrics in the analysis of imidazo-

- lines / Bulletin of the Technological University. 2023. Vol. 26. N 6. P. 62 – 65 [in Russian].
DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_6_62
19. **Buryak A. K., Platonova N. P., Pytsky I. S., Ulanov A. V.** Mass spectrometry for investigation of corrosion processes on the surfaces of structural materials / *Analytics*. 2019. Vol. 9. N 2. P. 126 – 135 [in Russian].
DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.2.126.135
 20. **Kantuykov R. R., Zapevalov D. N., Vagapov R. K.** Systemic approach to process and corrosion safety at processing facilities of hydrocarbon raw materials / *Korroziya: materialy, zashchita*. 2022. N 6. P. 19 – 28 [in Russian].
DOI: 10.31044/1813-7016-2022-0-6-19-28
 21. **Engel D., Northrop P.** Manage contaminants in amine treating units. Part 2. Rich amine filtration, inlet separation and amine foaming / *Hydrocarbon Processing*. 2018. Vol. 97. N 7. P. 41 – 45.
 22. **Yong A., Obanijesu E.** Influence of natural gas production chemicals on scale production in MEG regeneration systems / *Chem. Eng. Science*. 2015. Vol. 130. P. 172 – 182.
DOI: 10.1016/j.ces.2015.03.037
 23. **Kolosov V. M., Vlasova G. V., Pivovarova N. A., Neupokoev V. A.** Problems of sediment formation in technological equipment in the processing of gas condensate / *Gas Industry of Russia*. 2019. Vol. 781. N 3. P. 73 – 82 [in Russian].
 24. **Zavyalov V. V.** Corrosion destruction features of gas pipelines intended for collection and transportation of associated petroleum gas / *Nauch. trudu NIPI Neftegaz GNKAR*. 2019. N 3. P. 70 – 75 [in Russian]. DOI: 10.5510/OGP20190300399
 25. **Yao W., Zhang J., Gu K., et al.** Synthesis, characterization and performances of green rusts for water decontamination: a review / *Environmental Pollution*. 2022. Vol. 304. Art. 119205.
DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119205
 26. **Zhang H., Liu D., Zhao L., et al.** Review on corrosion and corrosion scale formation upon unlined cast iron pipes in drinking water distribution systems / *Journal of Environmental Sciences*. 2022. Vol. 117. P. 173 – 189.
DOI: 10.1016/j.jes.2022.04.024
 27. **Świetlik J., Raczyk-Stanisławiak U., Piszora P., Nawrocki J.** Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts / *Water Research*. 2012. Vol. 46. N 1. P. 1 – 10.
DOI: 10.1016/j.watres.2011.10.006
 28. **Aissa R., Francois M., Ruby Ch., et al.** Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation / *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 130. N 5 – 6. P. 1016 – 1019. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.020
 29. **Refait Ph., Abdelmoula M., Génin J.-M.** Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions / *Corrosion Science*. 1998. Vol. 40. N 9. P. 1547 – 1560.
DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00066-3
 30. **Usman M., Byrne J., Chaudhary A., et al.** Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals / *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118. N 7. P. 3251 – 3304.
DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00224
 31. **Burlov V. V., Altsybeeva A. I., Kuzinova T. M.** Oil Refining Equipment Corrosion Protection System. — St. Petersburg: Professiya, 2015. — 336 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-40-45>

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КОНСТРУКЦИОННОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ S690QL РОССИЙСКОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Андрей Александрович Галкин, Юлия Сергеевна Мордовина*, Максим Сергеевич Аносов, Дмитрий Александрович Шатагин

Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева, Россия, 603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24; *e-mail: ips4@nntu.ru

Статья поступила 27 августа 2023 г. Поступила после доработки 27 сентября 2023 г. Принята к публикации 21 ноября 2023 г.

Сталь S690QL предназначена для сварных тяжело нагруженных конструкций: грузоподъемных стрел, траверсов, прицепов тяжеловозов и др. В работе представлены результаты исследования механических свойств и микроструктуры стали S690QL отечественного и зарубежного производства и вязких свойств сварных образцов при разных температурах. Использовали методы эмиссионной атомной спектроскопии, испытаний на растяжение и ударную вязкость, микроструктурного анализа. Твердость определяли методом Виккерса. Установлено, что химический состав обеих сталей практически идентичен. Значения ударной вязкости образцов из отечественной S690QL превышают показатели зарубежной. Особенно это касается металла, не подвергнутого сварочным процессам (ударная вязкость для российской стали в этой зоне составила 200 Дж/см² при –40 °С, что превышает ударную вязкость для зарубежной стали в той же зоне почти на 80 %). Определены температуры хрупко-вязкого перехода для зон сварных соединений из российской S690QL. У зон наплавленного металла и термического влияния эта температура составила –40 °С. Во всех зонах сварного шва контрольных сварных соединений стали обоих производств обладают схожей микроструктурой. Твердость в исследуемых образцах имеет близкие значения и схожесть изменения по зонам сварных соединений. Полученные результаты могут быть использованы в машиностроении при сертификации и проектировании сварных конструкций прежде всего для арктической зоны.

Ключевые слова: высокопрочные конструкционные стали; хладостойкость; ударная вязкость; S690QL.

STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES AND THE MICROSTRUCTURE OF WELDED JOINTS MADE OF STRUCTURAL HIGH-STRENGTH STEELS S690QL OF RUSSIAN AND FOREIGN ORIGIN

© Andrey A. Galkin, Yuliya S. Mordovina*, Maksim S. Anosov, Dmitriy A. Shatagin

R. E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, 24, ul. Minina, Nizhny Novgorod, 603155, Russia; *e-mail: ips4@nntu.ru

Received August 27, 2023. Revised September 27, 2023. Accepted November 21, 2023.

Steel S690QL is designed for welded heavy-loaded structures: lifting booms, traverses, trailers of heavy trucks, etc. We present the results of studying the mechanical properties and the microstructure of S690QL steel manufactured both in Russia and abroad, as well as the viscous properties of welded samples at different temperatures. The methods of atomic emission spectroscopy, tensile and impact strength tests, and microstructural analysis were used. Hardness was determined by the Vickers method. It is shown that the chemical composition of both grades of steel is almost identical. The values of the impact strength of samples made of domestic S690QL exceed those of foreign ones. This is especially true for metal that has not been subjected to welding processes (the impact strength for Russian steel S690QL in this zone was 200 J/cm² at –40°C, which exceeds the impact strength for foreign analogs in the same zone by almost 80%). The temperatures of brittle-viscous transition (BVT) for zones of welded joints made of Russian steel S690QL were determined. In the areas of welded metal deposit and heat affected zones the BVT temperature was –40°C. The microstructures of both steels are similar in all areas of the weld seam of control welded joints. The hardness in the studied samples of welded joints has similar values and similar

changes in the zones of welded joints. The results obtained can be used in mechanical engineering for certification and design of welded structures, primarily for the Arctic zone.

Keywords: high-strength structural steels; cold resistance; impact strength; steel S690QL.

Введение

В отечественном машиностроении ранее часто использовались зарубежные материалы. Так, для производства нагруженных деталей и механизмов (подъемников, кранов, стальных платформ, строительных машин, транспортных цистерн и др.) применялась сталь S690QL [1, 2]. Листовой горячекатаный прокат из S690QL характеризовался высокими показателями плоскостности, минимальными остаточными напряжениями и оптимальными механическими свойствами, что способствовало получению высокой точности на готовых изделиях после гибки.

В настоящее время разработан отечественный аналог S690QL, который можно использовать в широком диапазоне температур (от -70 до 300 °C) для изделий автомобилестроения, подъемно-транспортного машиностроения и др. Заметим, что прокат из высокопрочной стали с пределом текучести до 700 МПа может иметь ряд недостатков: зачастую он поставляется в напряженном состоянии, обладает высокой степенью анизотропии, могут быть отклонения по плоскостности, свойства металла в разных партиях могут различаться [3 – 5]. Это сказывается на последующих технологических операциях производства (гибка листов может сопровождаться образованием трещин и расслоением материала, при сварке также могут возникать трещины) [6, 7].

Цель работы — исследование механических свойств и микроструктуры стали S690QL отече-

ственного и зарубежного производства в сварных конструкциях.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы стали марки S690QL (EN 10025-6) зарубежного и российского производства. Для подготовки сварных проб использовали листы в состоянии поставки (закалка с прокатного нагрева с последующим отпуском по режиму поставщика). S690QL — конструкционная высокопрочная сталь ферритно-перлитного класса. Химический состав и механические свойства стали по нормативам представлены в табл. 1, 2. Отметим, что для отечественной S690QL ударная вязкость гарантируется только в продольном направлении.

Образцы для испытаний вырезали из сваренных встык контрольных пластин размером $350 \times 150 \times 14$ мм. Сварку выполняли плавящимся электродом на оборудовании Fronius TransSteel 5000 сварочной проволокой ESAB OK AristoRod 69 по одинаковым технологическим режимам (табл. 3) при постоянном токе обратной полярности с подогревом и контролем межваликовой температуры (расход защитного газа 82 % Ar + 18 % CO₂ — 15 – 18 л/мин).

Для испытания на ударный изгиб изготавливали образцы Шарпи с V-образным концентратором (ГОСТ 9454) (размер — $10 \times 10 \times 55$ мм, высота сечения по линии надреза — 8 мм). Образцы вырезали из сваренных контрольных соединений в разных областях относительно сварного

Таблица 1. Химический состав стали S690QL российского и зарубежного производства

Table 1. Chemical composition of S690QL steel of Russian and foreign production

Сталь	Максимальное содержание химического элемента, %											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	V	Al
S690QL	0,20	0,8	1,7	0,02	0,01	1,5	0,7	2,0	0,50	0,06	0,12	0,1
S690QL (Россия)	0,20	0,86	1,8	0,018	0,01	1,0	0,50	1,1	0,30	0,07	0,14	0,05

Таблица 2. Механические свойства стали S690QL российского и зарубежного производства

Table 2. Mechanical properties of S690QL steel of Russian and foreign production

Сталь	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость KCV_{-40} , Дж/см ²	
				в продольном направлении	в поперечном направлении
S690QL	690	770 – 940	14	37,5	33,75
S690QL (Россия)	690	770 – 940	14	80 — для толщин <40 мм 37,5 — для толщин ≥40 мм	—

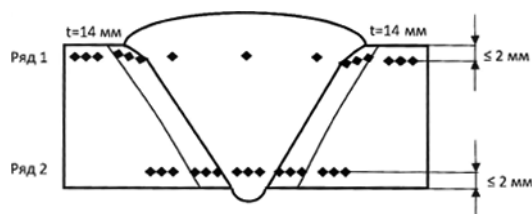


Рис. 1. Схема определения твердости в сечении образцов

Fig. 1. Scheme of hardness measurements in the cross section of samples

шва таким образом, чтобы для каждой из трех групп образцов концентратор попадал в зоны наплавленного металла (НМ), термического влияния (ТВ) и основного металла (ОМ).

Химический состав определяли методом эмиссионной атомной спектроскопии с помощью спектрометра Foundry-Master UVR. Испытания на растяжение (ГОСТ 1497) для определения соответствия механических свойств сталей их стандартам проводили без воздействия на них сварки, испытания на ударную вязкость (ГОСТ 9454) — на маятниковом копре МК-300 (диапазон температур — $-80 - 20$ °С, шаг — 20 °С). При определении температуры хрупко-вязкого перехода стали S690QL российского производства использовали значения ударной вязкости KCV. Для микроструктурного анализа образцы готовили стандартным способом, включающим шлифовку, полировку и химическое травление в 4 %-ном

спиртовом растворе HNO_3 [8]. Твердость измеряли по методу Виккерса (ISO 6507-1) с испытательными нагрузками 98,07 Н (HV_{10}) на твердомере DuraVision20 (рис. 1).

Обсуждение результатов

В табл. 4, 5 приведены результаты химического анализа образцов и их фактические механические свойства (без воздействия сварки). В целом механические свойства сталей соответствуют стандартам, по которым они изготавливались.

Для исследуемых образцов рассчитывали фактические углеродные эквиваленты ($\text{Э}_{\text{ЭКВ}}$). Для S690QL $\text{Э}_{\text{ЭКВ}}$ составил 0,513, для S690QL (Россия) — 0,474 % (по нормативу — до 0,65 и 0,55 % соответственно). Можно заключить, что теоретически образцы обладают практически одинаковой свариваемостью.

Результаты испытаний на ударный изгиб представлены на рис. 2.

Учитывая погрешности, можно заключить, что сварные соединения из сталей S690QL и S690QL (Россия) при -40 °С в зоне НМ имеют приблизительно одинаковую ударную вязкость. Для участков ОМ ударная вязкость (S690QL (Россия)) составляет около 200 Дж/см², что превышает (более чем в 1,5 раза) значения для зарубежной стали в той же зоне. Следовательно, отечественная S690QL имеет более высокие вязкие свойства по сравнению со сталью зарубежного

Таблица 3. Режимы сварки контрольных пластин

Table 3. Welding modes for control plates

Параметр сварки	Корень шва	Заполнение шва	Облицовочный шов
Напряжение U , В	17,2	26,5	27,3
Сила тока I , А	123	250	277
Скорость подачи проволоки V , м/мин	3,3	7,8	9,0

Таблица 4. Фактический химический состав сталей

Table 4. Actual chemical composition of steels

Сталь	Максимальное содержание химического элемента, %											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	V	Al
S690QL	0,172	0,472	1,457	0,014	0,0006	0,045	0,004	0,026	0,015	0,026	0,001	0,018
S690QL (Россия)	0,160	0,340	1,250	0,010	0,001	0,280	0,220	0,030	0,050	0,020	0,003	0,040

Таблица 5. Фактические механические свойства сталей

Table 5. Actual mechanical properties of steels

Сталь	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость KCV ₋₄₀ , Дж/см ²
S690QL	768	826	17	127,5
S690QL (Россия)	790	850	17,5	203,75

производства. Однако по сечению сварного шва наблюдается перепад значений KCV в 2,7 раза, что может создавать градиенты напряжений при эксплуатации изделий и способствовать ускоренному разрушению.

Заметим, что значения ударной вязкости в зоне ТВ для S690QL (Россия) ниже нормативного показателя по собственному СТО на 6,25 %, но выше нормативного значения по ISO EN 10025-6 более чем на 120 %.

В табл. 6 для S690QL (Россия) представлены результаты испытаний на ударную вязкость в зависимости от температуры. Отметим, что, несмотря на схожесть поведения сталей ферритно-перлитного класса при понижении температуры, отечественная S690QL обладает большей хладостойкостью по сравнению, например, со сталями 09Г2С и 350 [9, 10].

Полученные данные показывают, что ударная вязкость в зонах НМ и ТВ ниже по сравнению с ОМ более чем в 2 раза. При этом изменение ударной вязкости ОМ в зависимости от температуры более плавное, чем в других зонах. Для зон НМ и ТВ можно выделить температуру хрупко-вязкого перехода, которая примерно составляет -40 °С.

При понижении температуры до -60 °С вязкая составляющая в изломе в зонах ТВ и НМ сварного соединения из S690QL (Россия) отсутствует, в то время как ОМ при той же температуре имеет ударную вязкость 155 Дж/см².

На рис. 3 приведены микроструктуры сварных соединений, полученные с помощью металлографического анализа. Видно, что сталь S690QL мелкозернистая [11 – 13]. ОМ образцов представлен ферритными зёрнами с включениями сорбита отпуска. У S690QL границы зёрен феррита менее четкие по сравнению с S690QL (Россия), а также прослеживаются следы полосчатости после проката.

Зона ТВ у исследуемых образцов имеет одинаковые структурные составляющие: зёрна феррита с включениями троостосорбита. Выделяются границы бывшего зерна аустенита, размер которого составляет 35 (S690QL (Россия)) и 24 мкм (S690QL). Однако у S690QL наблюдаются признаки видмаштеттовой структуры.

Структурные составляющие зоны НМ для отечественной и зарубежной S690QL включают феррит и сфероидизированный сорбитообразный перлит. Зёрна имеют направленность, параллельную теплоотводу, который был при кристаллизации после сварки. Однако у зарубежной S690QL отмечаются признаки ликвации, возникшей вследствие неравновесных условий охлаждения.

Результаты микроструктурного анализа свидетельствуют, что сварные образцы из S690QL

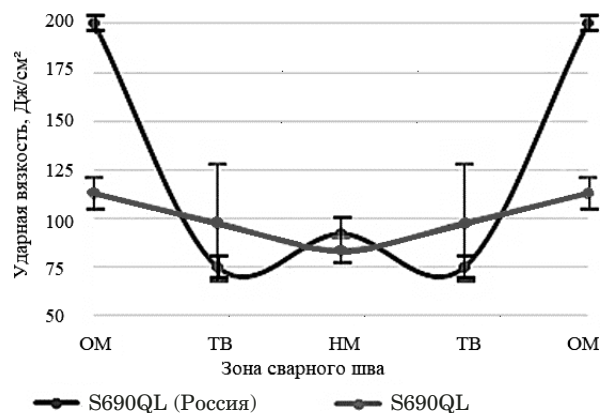


Рис. 2. Зависимости ударной вязкости образцов от зоны сварного шва

Fig. 2. Dependence of the impact strength of samples on the weld zone

(Россия) имеют меньше структурных дефектов, чем образцы из стали зарубежного производства. Это может говорить о стабильности структурообразования во время сварки при условии соблюдения технологии. Вместе с тем более крупное зерно в зоне ТВ может быть причиной снижения механических свойств отечественной стали, в частности, ударной вязкости при пониженных температурах [14 – 16].

Результаты определения твердости образцов методом Виккерса в зависимости от зоны сварного соединения представлены на рис. 4.

Распределение твердости по сечению шва укладывается в теоретические рамки [17, 18]. Для S690QL (Россия) твердость сечения сварного соединения колеблется в пределах 230 – 250, для S690QL — 215 – 255 HV10. В случае отечественной стали значения твердости меняются более плавно, что положительно влияет на дальнейшую эксплуатацию из-за отсутствия больших градиентов. В зоне НМ значения твердости для исследуемых образцов ниже на 2 – 3 % по сравнению с твердостью ОМ. В зоне ТВ твердость у отечественной S690QL ниже относительно ОМ на 5, у зарубежной — на 15 %.

Таблица 6. Ударная вязкость KCV , Дж/см², сварных образцов из стали S690QL (Россия) в зависимости от температуры испытания

Table 6. Dependence of the impact strength KCV , J/cm² of welded samples made of S690QL steel (Russia) on the test temperature

Зона сварного шва	Температура испытания, °С			
	20	-20	-60	-80
НМ	130,6	113,6	0	0
ТВ	164,4	120	0	0
ОМ	253,9	224,9	154,7	75

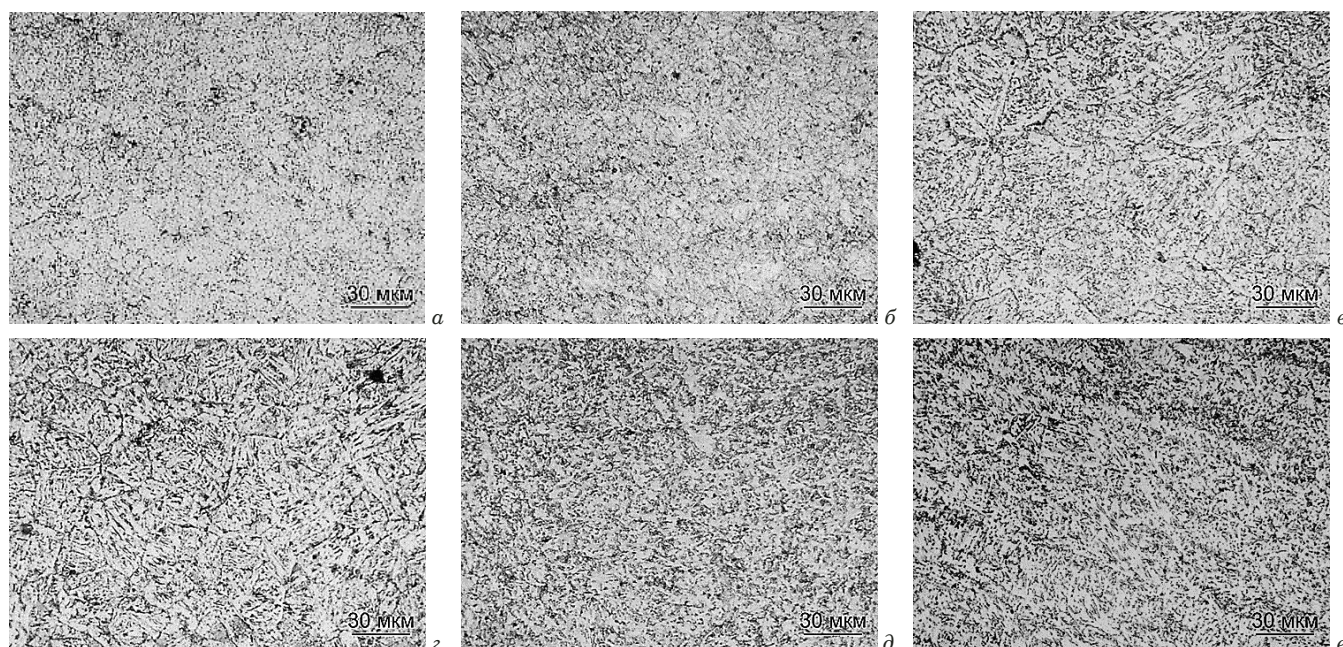


Рис. 3. Микроструктуры сварных соединений из S690QL (Россия) (а, в, д) и S690QL (б, з, е): а, б — ОМ; в, з — ТВ; д, е — НМ ($\times 500$)

Fig. 3. Microstructures of welded joints made of S690QL (Russia) (a, c, e) and S690QL (b, d, f): a, b — BM (base metal); c, d — HAZ (heat affected zone); e, f — WM (weld metal) ($\times 500$)

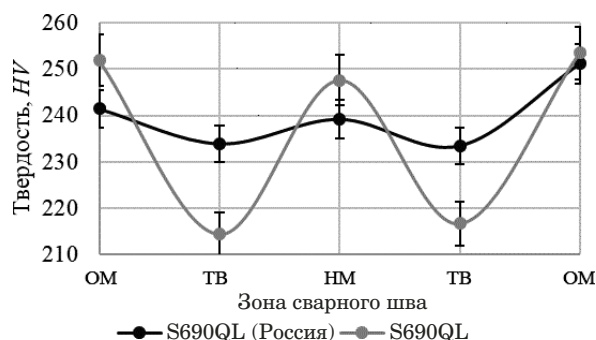


Рис. 4. Зависимости твердости образцов от зоны сварного шва

Fig. 4. Dependence of the hardness of samples on the weld zone

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что по нормативам образцы стали S690QL отечественного и зарубежного производства по химическому составу и углеродному эквиваленту отличаются между собой незначительно. Требования к механическим свойствам практически идентичны, за исключением направления проката при определении ударной вязкости. Фактический состав сталей, по данным химического анализа, также практически одинаков.

Близкие результаты испытаний на растяжение (ОМ) говорят о соответствии стандартам. Во всех зонах сварного шва контрольных сварных

соединений стали обладают схожей микроструктурой. При этом в зоне ТВ S690QL (Россия) отличается большей величиной зерен (практически на 45 % больше, чем у S690QL), что может оказывать влияние на ударную вязкость при пониженных температурах. Однако у зарубежной S690QL выявлены признаки видманштетта, что также негативно сказывается на ударной вязкости.

ОМ отечественной S690QL характеризуется более высокой (более 1,5 раза) ударной вязкостью по сравнению со сталью зарубежного производства. Ударная вязкость зон ТВ и НМ в сварном соединении для обеих сталей удовлетворяет нормативу ISO EN 10025-6. Вместе с тем значения ударной вязкости в зоне ТВ для S690QL (Россия) ниже нормативного показателя собственного СТО на 6,25 %, что, однако, может быть связано с погрешностью. Для S690QL (Россия) ударная вязкость в зонах НМ и ТВ ниже значений ударной вязкости ОМ в 2 раза. У зон НМ и ТВ можно выделить температуру хрупко-вязкого перехода (-40°C). Снижение температуры до -60°C и ниже вызывает полностью хрупкое разрушение сварного соединения. В то же время ОМ при данной температуре имеет ударную вязкость 155 Дж/см^2 .

Твердость в исследуемых образцах сварных соединений имеет близкие значения и схожесть изменения по зонам металла. Однако для зарубежной стали S690QL характерно более резкое изменение твердости в зависимости от зоны сварного шва.

S690QL (Россия) может выступать аналогом стали зарубежного производства по таким характеристикам, как химический состав, механические свойства при испытаниях на растяжение и ударную вязкость при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ISO EN 10025-6). Для повышения и выравнивания механических свойств по сечению сварного соединения потребуются проведение термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Arsić D., Lazić V., Nikolić R., et al.** Application of the S690QL class steels in responsible welded structures / Mater. Eng. 2013. N 20. P. 174 – 183.
2. **Mert T., Tümer M., Kerimak M.** Investigations on Mechanical Strength and Microstructure of Multi-Pass Welded S690QL HSLA Steel Using MAG and FCAW / Praktische Metallographie. 2019. N 56. P. 634 – 654. DOI: 10.3139/147.110578
3. **Родионова И. Г., Углов В. А., Зайцев А. И. и др.** Разработка и освоение высококачественных экономичных автолистовых сталей нового поколения / Сталь. 2016. № 1. С. 46 – 54.
4. **Недзвецкий М. Ю.** Новые перспективные виды трубной продукции из высокопрочных (K80, X100), плакированных и криогенных сталей / Газовая промышленность. 2021. № S3(823). С. 40 – 45.
5. **Ильин В. А., Ускова Т. В., Лукин Е. В. и др.** Трансформация межрегиональных цепочек создания стоимости: проблемы и перспективы. — Вологда: ВолНИЦ РАН, 2021. — 244 с.
6. **Овчинников В. В., Гуреева М. А.** Сварочное производство. Сварочные материалы. Свойства сварных соединений. Дефекты. Т. 2. — Вологда: Инфра-инженерия, 2023. — 508 с.
7. **Овчинников В. В.** Контроль качества сварных швов и соединений. — Вологда: Инфра-инженерия, 2023. — 208 с.
8. **Jovičević-Klug P., Lipovšek N., Jovičević K., Podgornik B.** Optimized Preparation of Deep Cryogenic Treated Steel and Al-alloy Samples for Optimal Microstructure Imaging Results / Mater. Today Comm. 2021. Vol. 27. N 102211. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102211
9. **Горицкий В. М., Силина Н. Г., Шнейдеров Г. Р.** Механические свойства легких стальных тонколистовых конструкций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 3. С. 55 – 60. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-55-60
10. **Григорьев А. В., Лепов В. В.** Оценка надежности металлоконструкций из стали 09Г2С, эксплуатируемых в условиях Севера и Арктики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 53 – 58. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-53-58
11. **Celin R., Burja J., Kosec G.** A comparison of as-welded and simulated heat affected zone (HAZ) microstructures / Mater. Technol. 2016. Vol. 50. N 3. P. 455 – 460. DOI: 10.17222/mit.2016.006
12. **Oruc M., Imamović A., Gigović-Gekić A., Rimac M.** Characteristics of the microstructure and grain size of S690QL steel in the hardened and tempered state / 14th Scientific Research Symposium “Metallic and nonmetallic materials”. — B&H, 2023. P. 105 – 110.
13. **Weglowski M., Błacha S., Dymek S., Kopyscianski M.** Electron Beam Welding of High Strength Quenched and Tempered Steel / Mater. Sci. Forum. 2016. Vol. 879. P. 2078 – 2083. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2078
14. **Мерсон Д. Л., Попова Л. И., Разуваев А. А. и др.** Физика прочности и пластичности: лабораторный практикум. — Тольятти: ТГУ, 2021. — 91 с.
15. **Zhao M., Wu H., Lu J., et al.** Effect of grain size on mechanical property and corrosion behavior of a metastable austenitic stainless steel / Mater. Characterization. 2022. Vol. 194. N 112360. DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112360
16. **Kang C., Yoon J.** Effect of Strain Localization on the Mechanical Properties from Nonuniform Grain Size Distribution of Ultralow Carbon Steel / Steel Res. Int. 2023. Vol. 94. N 2200335. DOI: 10.1002/srin.202200335
17. **Щипачёв А. М., Самигуллин Г. Х.** Технологическое обеспечение надежности нефтегазового оборудования. — СПб.: Лань, 2022. — 68 с.
18. **Сидоров В. П., Моторин К. В., Короткова К. В. и др.** Технология и оборудование сварки плавлением. — Тольятти: ТГУ, 2017. — 392 с.

REFERENCES

1. **Arsić D., Lazić V., Nikolić R., et al.** Application of the S690QL class steels in responsible welded structures / Mater. Eng. 2013. N 20. P. 174 – 183.
2. **Mert T., Tümer M., Kerimak M.** Investigations on Mechanical Strength and Microstructure of Multi-Pass Welded S690QL HSLA Steel Using MAG and FCAW / Praktische Metallographie. 2019. N 56. P. 634 – 654. DOI: 10.3139/147.110578
3. **Rodionova I. G., Uglov V. A., Zaitsev A. I., et al.** A new generation of economical automotive steel / Stal. 2016. N 1. P. 46 – 54 [in Russian].
4. **Nedzvetsky M. Yu.** New prospective types of tubulars made of high-strength (K8, Kh100) clad and cryogenic steels / Gaz. Prom. 2021. N S3(823). P. 40 – 45 [in Russian].
5. **Ilin V. A., Uskova T. V., Lukin E. V., et al.** Transformation of interregional value chains: problems and prospects. — Vologda: VolNTs RAN, 2021. — 244 p. [in Russian].
6. **Ovchinnikov V. V., Gureeva M. A.** Welding production. Welding materials. Properties of welded joints. Defects. Vol. 2. — Vologda: Infra-Inzheneriya, 2023. — 508 p. [in Russian].
7. **Ovchinnikov V. V.** Quality control of welds and joints. — Vologda: Infra-Inzheneriya, 2023. — 208 p. [in Russian].
8. **Jovičević-Klug P., Lipovšek N., Jovičević K., Podgornik B.** Optimized Preparation of Deep Cryogenic Treated Steel and Al-alloy Samples for Optimal Microstructure Imaging Results / Mater. Today Comm. 2021. Vol. 27. N 102211. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102211
9. **Goritsky V. M., Silina N. G., Shneyderov G. R.** Characteristics of the resistance to brittle fracture of the elements of light steel thin-walled structures determined on samples with a sharp notch groove / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 3. P. 55 – 60 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-53-58
10. **Grigorev A. V., Lepov V. V.** Estimation of the reliability of 09G2S steel structures operating in Arctic conditions / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 8. P. 53 – 58 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-53-58
11. **Celin R., Burja J., Kosec G.** A comparison of as-welded and simulated heat affected zone (HAZ) microstructures / Mater. Technol. 2016. Vol. 50. N 3. P. 455 – 460. DOI: 10.17222/mit.2016.006
12. **Oruc M., Imamović A., Gigović-Gekić A., Rimac M.** Characteristics of the microstructure and grain size of S690QL steel in the hardened and tempered state / 14th Scientific Research Symposium “Metallic and nonmetallic materials”. — B&H, 2023. P. 105 – 110.
13. **Weglowski M., Błacha S., Dymek S., Kopyscianski M.** Electron Beam Welding of High Strength Quenched and Tempered Steel / Mater. Sci. Forum. 2016. Vol. 879. P. 2078 – 2083. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2078
14. **Merson D. L., Popova L. I., Razuvaev A. A., et al.** Physics of strength and plasticity: laboratory workshop. — Tolyatti: TGU, 2021. — 91 p. [in Russian].
15. **Zhao M., Wu H., Lu J., et al.** Effect of grain size on mechanical property and corrosion behavior of a metastable austenitic stainless steel / Mater. Characterization. 2022. Vol. 194. N 112360. DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112360
16. **Kang C., Yoon J.** Effect of Strain Localization on the Mechanical Properties from Nonuniform Grain Size Distribution of Ultralow Carbon Steel / Steel Res. Int. 2023. Vol. 94. N 2200335. DOI: 10.1002/srin.202200335
17. **Shchupachev A. M., Samigullin G. Kh.** Technological assurance of reliability of oil and gas equipment. — St. Petersburg: Lan', 2022. — 68 p. [in Russian].
18. **Sidorov V. P., Motorin K. V., Korotkova K. V., et al.** Melting welding technology and equipment. — Tolyatti: TGU, 2017. — 392 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-46-52>

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЙ ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ УСТАНОВОК РЕНТГЕНОВСКОГО КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

© Александр Сергеевич Дмитриев, Алексей Денисович Кулешов, Николай Николаевич Потрахов, Юрий Николаевич Потрахов, Карина Константиновна Гук*

Санкт-Петербургский электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5 литера Ф; *e-mail: kzhamova@gmail.com

Статья поступила 27 сентября 2023 г. Поступила после доработки 11 декабря 2023 г. Принята к публикации 22 февраля 2024 г.

Высоковольтный источник питания наряду с рентгеновской трубкой — один из основных узлов рентгеновских аппаратов, широко применяемых для исследования структуры материалов, оценки внутреннего строения деталей узлов и механизмов, неразрушающего контроля технологических операций. При этом в аппаратах моноблочного типа рентгеновская трубка и питающее устройство находятся в одном общем корпусе — моноблоке, в кабельных рентгеновский излучатель с трубкой и питающее устройство соединяются между собой высоковольтным кабелем. В работе представлены результаты исследования по созданию высоковольтного стабилизированного источника питания рентгеновских трубок в составе аппарата кабельного типа. Приведены электрические схемы и конструкция источника на основе инверторного преобразователя напряжения, построенного на силовых биполярных транзисторах по схеме полного моста. Регулировка выходного напряжения и мощности источника осуществляется посредством ШИМ-модуляции выпрямленного сетевого напряжения, подаваемого на первичную обмотку высоковольтного трансформатора. Применение твердотельного компаунда повышенной теплопроводности позволило ограничиться принудительным воздушным охлаждением источника и разместить его конструкцию в габаритах стандарта Rack Mount (форм-фактор 4U). Опыт эксплуатации источника питания в условиях крупного промышленного предприятия показал, что по своим электрическим и массогабаритным параметрам источник может с успехом использоваться в рентгеновских установках для контроля структуры материалов.

Ключевые слова: высоковольтный стабилизированный источник питания; рентгеновская трубка.

HIGH-VOLTAGE POWER SUPPLY FOR X-RAY CONTROL OF THE STRUCTURE OF MATERIALS

© Alexander S. Dmitriev, Alexey D. Kuleshov, Nikolay N. Potrakhov, Yury N. Potrakhov, Karina K. Guk*

St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, 5, ul. Professora Popova, St. Petersburg, 197022, Russia; *e-mail: kzhamova@gmail.com

Received September 27, 2023. Revised December 11, 2023. Accepted February 22, 2024.

A high-voltage power supply, as an X-ray tube, is one of the main components of X-ray machines widely used in studying the structure of materials, assessing the internal structure of components and mechanisms, and non-destructive testing of technological processes. In monoblock-type devices, the X-ray tube and power supply are located in a common enclosure, while in cable-type setups, the X-ray emitter with the tube and the power supply are connected by a high-voltage cable. We present the results of research in creating a high-voltage stabilized power supply for X-ray tubes as a part of a cable-type apparatus. Electrical circuits and the design of the power supply based on a full bridge voltage inverter built on power bipolar transistors are developed. Adjustment of the output voltage and power of the source is carried out through PWM modulation of the rectified mains voltage applied to the primary winding of the high-voltage transformer. The use of a solid-state compound with increased thermal conductivity allowed us to use forced air cooling of the source and place it within the dimensions of the Rack Mount standard (4U form factor). The experience of the power supply operation in conditions of a large industrial enterprise has shown that its electrical and dimensional parameters provide the possibility of successful use in X-ray installations intended for the structure control of materials.

Keywords: high-voltage stabilized power supply; X-ray tube.

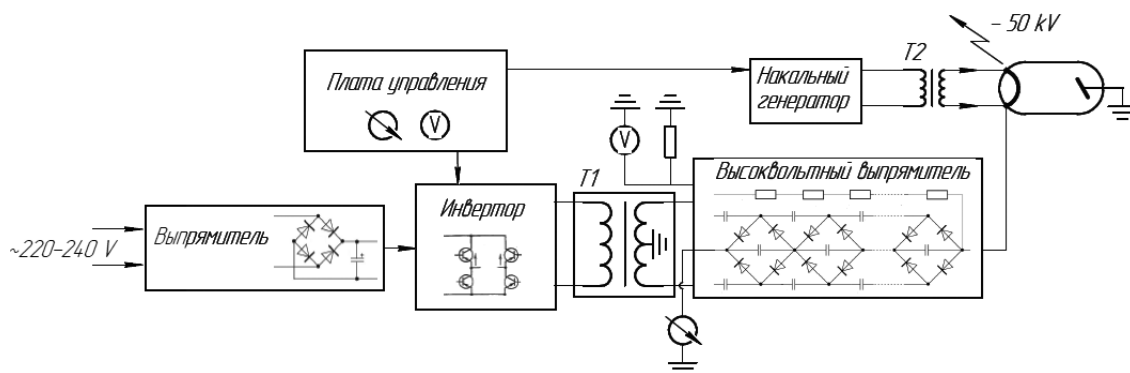


Рис. 1. Структурная схема ВИП

Fig. 1. HVPS structure diagram

Введение

Высоковольтный источник питания (ВИП) наряду с рентгеновской трубкой — основной узел рентгеновских аппаратов (РА), которые подразделяют на моноблочные и кабельные [1, 2]. В моноблочном РА рентгеновская трубка и питающее устройство располагают в одном общем корпусе — моноблоке, в кабельном аппарате рентгеновский излучатель с трубкой и питающее устройство соединены между собой высоковольтным кабелем. Пульт управления в обоих случаях может быть вынесен из моноблока или корпуса устройства. Управление работой РА в этом случае осуществляют по сигнальному кабелю или радиоканалу [3, 4].

В случае моноблочной схемы построения РА выводы рентгеновской трубки (катода и анода) непосредственно подключены к элементам электрической схемы ВИП, а трубка и ВИП располагаются в едином корпусе — моноблоке. При кабельной схеме рентгеновская трубка и ВИП — генераторное устройство — размещены в отдельных металлических корпусах. Корпус генераторного устройства и кожух трубки снабжены высоковольтными стаканами, а концы высоковольтного кабеля, используемого для подачи напряжения питания, — кабельными наконечниками. Пара стакан — наконечник составляет высоковольтное разъемное соединение. При подключении наконечники кабеля вставляют в соответствующие стаканы кожуха с трубкой (излучателя) и корпуса генераторного устройства. Соответственно, в состав аппарата кабельного типа входят рентгеновский излучатель, генераторное устройство, комплект высоковольтных кабелей.

Упрощенно можно считать, что в моноблочном аппарате присутствует только одно высоковольтное соединение, обеспеченное конструктивными элементами моноблока. В аппарате кабельного типа таких высоковольтных соединений два или четыре, в зависимости от электрической

схемы питания трубки (с одним заземленным электродом или с заземленной средней точкой). При этом добавляются сложные высоковольтные узлы — стаканы, наконечники и сам кабель.

Казалось бы, моноблочная схема построения позволяет обеспечить меньшие габариты и массу РА по сравнению с кабельной. Однако с увеличением напряжения на трубке и, соответственно, ее мощности (для просвечивания, например, крупных металлоконструкций) габариты и вес излучателя кабельного аппарата растут линейно, а моноблока моноблочного аппарата — почти в квадратичной зависимости [5]. Проведенный анализ показал, что при мощности от 1 кВт и выше рентгеновский излучатель кабельного РА обладает существенно меньшими габаритами и весом, чем моноблок моноблочного РА [6, 7].

Цель работы — разработка базовой конструкции стабилизированного ВИП рентгеновских трубок в составе кабельного РА.

Структурная схема ВИП, выпрямитель и инвертор

Упрощенная структурная схема ВИП кабельного РА приведена на рис. 1. Принцип работы схемы напоминает импульсный блок питания [8].

Для предварительной оценки выходных характеристик ВИП проводили моделирование основных узлов с использованием программы Spice (среда LTSpice). Были составлены полные эквивалентные схемы силового инвертора, высоковольтного трансформатора и умножителя напряжения с соответствующими Spice-моделями используемой компонентной базы [9, 10]. Так, были оценены максимальная величина пульсаций выходного напряжения (0,12 %) и суммарная величина тепловых потерь всей конструкции (400 Вт).

Выпрямитель сетевого напряжения преобразует переменное напряжение электрической сети

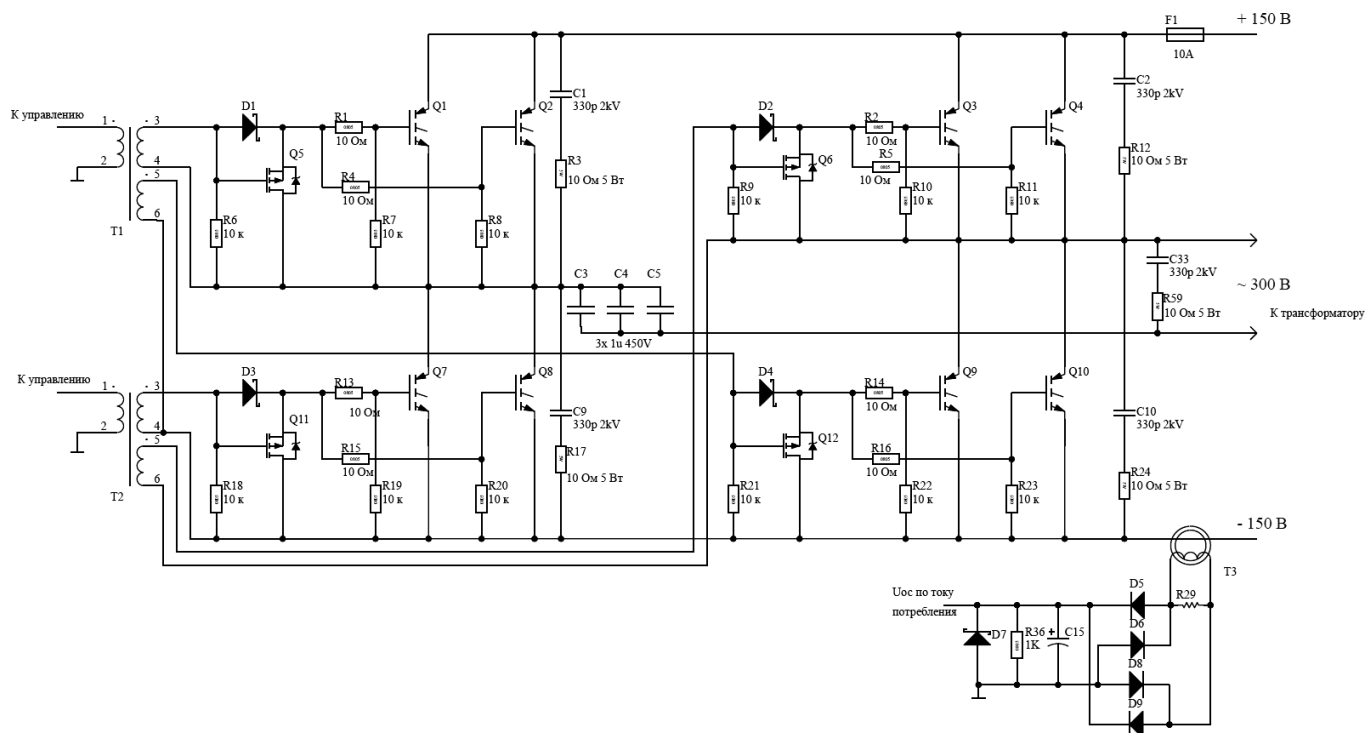


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема инвертора: $T1, T2$ — «развязывающие» (по управлению) трансформаторы; $T3$ — трансформатор тока; $Q1 - Q4, Q7 - Q10$ — БТИЗ-транзисторы мостового инвертора; $C3 - C5$ — емкостный фильтр

Fig. 2. Schematic diagram of the inverter: $T1, T2$ — “isolating” transformers for control; $T3$ — current transformer; $Q1 - Q4, Q7 - Q10$ — IGBT transistors of the bridge inverter; $C3 - C5$ — capacitive filter

(частота — 50 Гц) в постоянное для его дальнейшего преобразования посредством ШИМ-модуляции инвертором на заданной повышенной частоте. Такой способ модуляции выпрямленного сетевого напряжения позволяет отказаться от использования мощного управляемого низковольтного $DC-DC$ -преобразователя напряжения. Отметим, что ввиду высокой мощности преобразователя обязательное требование к выпрямителю — наличие активного корректора коэффициента мощности [11].

Принципиальная электрическая схема инвертора, выполненного по типовой схеме полного моста, представлена на рис. 2. В качестве силовых ключей использовали мощные биполярные транзисторы с изолированным затвором (БТИЗ).

Заметим, что для повышения рабочих токов коммутации количество транзисторов удвоено путем их параллельного включения. В электрической схеме инвертора реализовано трансформаторное управление затворами БТИЗ с помощью трансформаторов $T1$ и $T2$, а также маломощных полевых транзисторов, диодов и «обязывающих» резисторов. Инвертор нагружен на первичную обмотку высоковольтного трансформатора, вторичная обмотка которого подключена к емкостному умножителю напряжения. Таким

образом, достигается полная гальваническая «развязка» низковольтной части электрической схемы ВИП, включая схемы управления и индикации, от ее высоковольтной части.

Управляющие БТИЗ-импульсы задаются генератором, построенным на основе ШИМ-контроллера TL594. Применение данной микросхемы дает возможность исключить протекание сквозных токов через БТИЗ. Регулировка выходной мощности осуществляется путем изменения коэффициента заполнения управляющих импульсов с заданной несущей частотой (45,5 кГц).

На рис. 3 представлены осциллограммы управляющих импульсов в зависимости от требуемой величины выходной мощности.

В выбранной схемотехнике ВИП для снижения коммутационных потерь, которое может обеспечиваться режимами ZVS и/или ZCS (включение ключа в нулях напряжения и выключение в нулях тока), резонансные методы не использовали, так как это внесло бы в электрическую схему дополнительные силовые компоненты в виде коммутирующих дросселей и конденсаторов с собственными тепловыми потерями, а также усложнило бы алгоритм частотного управления БТИЗ [12, 13].

Для демпфирования (подавления) паразитных высокочастотных всплесков напряжения на

БТИЗ, обусловленных индуктивностью рассеяния первичной обмотки силового высоковольтного трансформатора и собственными емкостями ключей, применяли диссипативные снабберные цепи [14]. Использовали простые цепочки, состоящие из сопротивлений и емкостей ($C1, R3; C2, R12; C9, R17; C10, R24$). С их помощью достигался режим «мягкой» коммутации БТИЗ.

Для контроля тока через БТИЗ без нарушения гальванической «развязки» цепи инвертора использовали измерительную схему с трансформатором тока, включенным в отрицательную шину питания транзисторного моста. Сформированный сигнал обратной связи по току питания инвертора подавался через буферный усилитель на АЦП микроконтроллера платы управления.

Высоковольтный трансформатор

Напряжение на емкостный умножитель поступало от высоковольтного трансформатора, конструктивная особенность которого заключалась, прежде всего, в специальном выполнении вторичной (высоковольтной) обмотки: секционирование, трапецеидальная намотка каждой секции, разделение секций изолирующими шайбами и дополнительной межслойной изоляцией в каждой секции. На практике величина высокого напряжения на вторичной обмотке высоковольтного трансформатора ВИП с выходным напряжением до 50 кВ выбиралась в пределах 2 – 8 кВ. Отметим, что дальнейшее повышение напряжения на этой обмотке приводит к усложнению конструкции трансформатора и значительному увеличению паразитной емкости CS .

В отличие от низковольтных в высоковольтных трансформаторах гораздо труднее обеспечить надежную изоляцию по поверхности (для исключения поверхностных пробоев («перекрытий»)) по сравнению с объемом (для исключения сквозного пробоя изоляции). Но такую задачу можно решить путем выбора типа изоляционного материала и его толщины.

При выборе сердечника трансформатора (габаритной мощности и его формы) руководствовались условием, в соответствии с которым габаритная мощность трансформатора должна превышать расчетную мощность не менее чем в 1,5 раза [15].

В итоге трансформатор был выполнен на ферритовом сердечнике U100/57/25 (материал сердечника — ЗС90). Его двухстержневая конструкция позволяла разделять первичную и вторичную обмотки на половины и располагать каждую пару половин на своем стержне. Высоковольтные выходы вторичной обмотки оказывались максимально удалены от витков низковольтной первичной обмотки. Суммарное

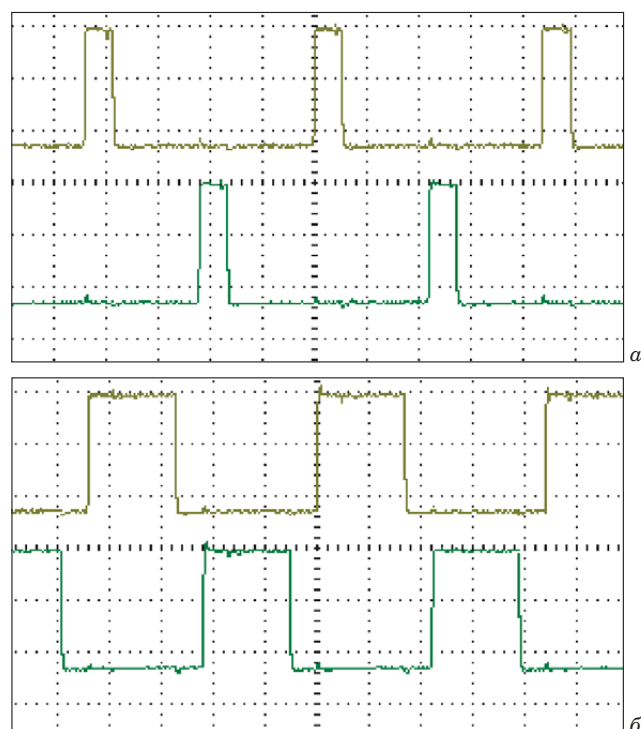


Рис. 3. Осциллограммы управляющих сигналов силового инвертора: *a, б* — мощность на нагрузке 400 (20 кВ, 20 мА) и 2000 Вт (50 кВ, 40 мА)

Fig. 3. Oscillograms of power inverter control signals: *a, b* — power at a load of 400 (20 kV, 20 mA) and 2000 W (50 kV, 40 mA)

количество витков первичной обмотки составляло 22, а вторичных — по 300, при этом вторичная обмотка подключалась к емкостному умножителю по схеме с общей точкой.

Высоковольтный выпрямитель

Высокое выходное напряжение ВИП формировалось высоковольтным выпрямителем, выполненным по схеме симметричного емкостного умножителя напряжения Кокрофта – Уолтона. Это обеспечивало меньшие пульсации напряжения на выходе источника по сравнению с несимметричной схемой умножения [16]. Заряд центральной цепи конденсаторов снижался исключительно за счет работы на нагрузку, а подзарядка проводилась дважды за полупериод от боковых цепей. К достоинству выбранной схемы, по сравнению с простой несимметричной, относится также отсутствие пульсаций, обусловленных паразитными емкостями.

Умножитель напряжения конструктивно был выполнен в виде моноблока, в котором располагались диоды и конденсаторы, стакан высоковольтного разъема и делитель напряжения, находящиеся в изолирующей среде. Делитель высокого напряжения, предназначенный для измерения по обратной связи высокого напряжения

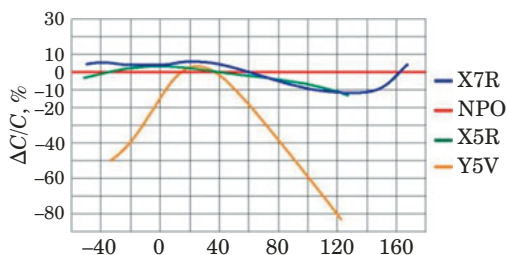


Рис. 4. Температурные зависимости емкости керамических конденсаторов с типами диэлектриков X7R, NPO, X5R, Y5V

Fig. 4. Temperature dependences of the capacitance of ceramic capacitors for dielectrics X7R, NPO, X5R, Y5V

на выходе ВИП, состоял из цепочки термостабильных высоковольтных резисторов высокопотенциального («верхнего») плеча и низковольтных резисторов «нижнего» плеча. Сигнал обратной связи с «нижнего» плеча подавался на усилитель обратной связи, находящийся на низкопотенциальной плате управления.

Чтобы обеспечить надежную работу ВИП, необходима была защита от электрического пробоя каждого элемента высоковольтного блока. Прежде всего, для ограничения импульсного тока (ISC) через диоды умножителя напряжения во время аварийной ситуации использовали токоограничительные или «балластные» резисторы. В зависимости от величины ISC диодного столба номинал «балластного» резистора подбирали таким образом, чтобы во время аварии импульсный ток через диоды составлял треть от номинального значения.

Особое значение имел выбор и остальных компонентов емкостного умножителя. Поскольку величина тока, отдаваемого в нагрузку, велика (до 40 мА), номиналы высоковольтных конденсаторов должны быть соответствующие. Применяли керамический конденсатор номиналом 10 нФ (20 кВ, тип диэлектрика — Y5V). Нужный номинал на каскад умножителя достигался параллельным включением емкостей. Тот же подход использовали для достижения максимально допустимого прямого (рабочего) тока через диоды.

Отметим, что с ростом тока подзарядки конденсаторов (прямом токе через диоды) растут тепловые потери, обусловленные прямым падением напряжения на диодах, что, в свою очередь, приводит к нагреву рабочей среды умножителя, включая конденсаторы. Строго говоря, тип диэлектрика выбранных конденсаторов малоприменим для использования в мощных схемах вследствие значительного изменения емкости с ростом рабочей температуры (рис. 4) [17]. Однако опытным путем удалось оптимизировать компоновку элементов умножителя и свести их нагрев к минимуму. Для изоляции элементов моно-

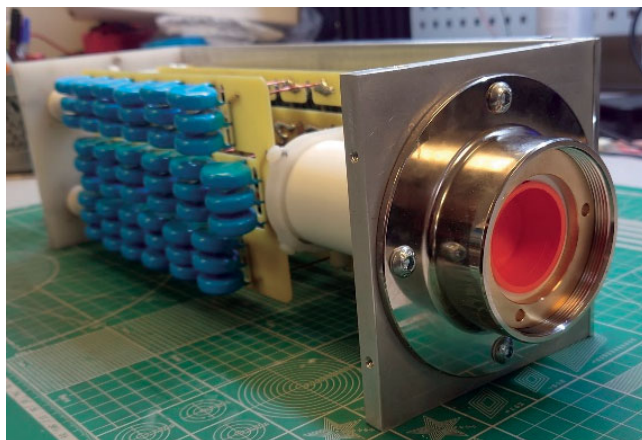


Рис. 5. Моноблок ВИП

Fig. 5. VIP monoblock

блока (рис. 5) использовали компаунд повышенной теплопроводности «Пентэлэст-727» [18].

Генератор питания накала катода, плата управления

Для питания накала катода подключаемых к ВИП рентгеновских трубок разработали специальный генератор переменного напряжения (накальный генератор), состоящий из маломощного катодного инвертора и высокопотенциального трансформатора. Входное постоянное напряжение питания катодного инвертора подавалось от отдельного источника на 24 В. Сам катодный инвертор был выполнен по более простой, по сравнению с силовым инвертором, полумостовой схеме на двух полевых транзисторах в качестве ключей. Первичная обмотка высокопотенциального трансформатора подключалась к выходу катодного инвертора, вторичная — непосредственно к контактам накала высоковольтного разъема.

Особенность конструкции трансформатора заключалась в наличии специальной высоковольтной изоляции вторичной обмотки, которая при работе ВИП находилась под напряжением до 50 кВ. Поэтому контроль величины тока накала катода осуществлялся измерительной схемой, гальванически «развязанной» от измеряемого участка накальной цепи. В этом случае также использовали схему с трансформатором тока.

Сигнал обратной связи по току накала и сигналы по анодному току и напряжению поступали на плату управления, построенную на базе микроконтроллера ATmega64. Управление ВИП и контроль выходных параметров осуществляли непосредственно с его лицевой панели и удаленно с помощью персонального компьютера посредством передачи данных через интерфейс последовательного порта RS-232.

ВИП «СтабИст-50»

Для питания аппарата «СтабИст-50» (рис. 6) используется однофазная цепь (переменное напряжение — 230 ~ 240 В, частота — 50 – 60 Гц, максимальная потребляемая мощность — 3 кВт). Максимальный рабочий режим аппарата: анодное напряжение — 50 кВ (отрицательной полярности), ток — 50 мА. Питание накала осуществляется переменным источником тока, позволяющим выставлять ток нити накала в пределах 0 – 10 А с максимальным падением напряжения 10 В. Частота переменного тока нити накала — 40 кГц. Номинальные габаритные размеры аппарата — 490 × 585 × 178 мм.

Опытный образец ВИП «СтабИст-50» успешно прошел апробацию на крупном промышленном предприятии при использовании его для питания рентгеновских излучателей в составе двух рентгеновских установок (в дифрактометре, предназначенном для анализа фазового состава и структуры материалов, и сепараторе — для обнаружения в потоке руды отдельных кристаллов алмаза двухэнергетичным рентгенолюминесцентным методом) [19, 20]. В обоих случаях аппарат показал высокую кратковременную и длительную стабильность установленного выходного напряжения для обеспечения требуемых аналитических характеристик установок.

Заключение

Таким образом, на основе оригинальной электрической схемы силового (низковольтного) инвертора и перспективных конструкторских и технологических решений разработан стабилизированный источник высокого напряжения для питания рентгеновских трубок. Источник использовался в условиях крупного промышленного предприятия в составе рентгеновских дифрактометра общего назначения и сепаратора алмазосодержащей породы. Опыт эксплуатации ВИП показал, что благодаря своим электрическим и массогабаритным параметрам [21] его можно эффективно применять в рентгеновских установках при исследованиях фазового состава и структуры материалов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашению № 075-11-2023-006, идентификатор государственного контракта 000000S407523Q6V0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



Рис. 6. ВИП «СтабИст-50»

Fig. 6. High-voltage power supply “StabIst-50”

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С. А., Шукин Г. А. Рентгеновские трубки технического назначения. — Л.: Энергоатомиздат, 1989. — 200 с.
2. Радиационный неразрушающий контроль. Термины: справоч. пособ. — М.: Промышленная безопасность, 2003.
3. Соснин Ф. Р. Неразрушающий контроль. Справочник. Т. 1. — М.: Машиностроение, 2008. — 560 с.
4. Артемьев Б. В., Буклей А. А. Радиационный контроль: учеб. пособ. — М.: Спектр, 2012. — 192 с.
5. Клюева В. В. Рентгенотехника. Справочник. — М.: Машиностроение, 1992.
6. Потрахов Н. Н., Бессонов В. Б., Ободовский А. В. и др. Установки для рентгеновского контроля (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 10. С. 35 – 42.
7. Потрахов Н. Н., Гук К. К., Бессонов В. Б. Контроль промышленных изделий методом микрофокусной рентгенографии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 3. С. 31 – 37. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-31-37
8. Крутов А. В. Схема работы импульсного блока питания / Инновационные научные исследования. 2021. № 6-2(8). С. 42 – 49.
9. Components and technologies. LTSpice. <https://kit-e.ru/category/cad/ltpice> (access 13.09.2023).
10. Шевкунова А. В. Исследование работы однофазного инвертора напряжения / Эксплуатация морского транспорта. 2023. № 2(107). С. 197 – 203.
11. Сурайкин А. И., Сурайкин А. А. Моделирование активного корректора коэффициента мощности в составе мощных импульсных преобразователей / Научно-технический вестник Поволжья. 2023. № 7. С. 95 – 97.
12. Blinov A., Ivakhno V., Zamaruev V., et al. Experimental Verification of DC/DC Converter with Full-Bridge Active Rectifier / The 38th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON2012). — Montreal, Canada, 2012. P. 5161 – 5166.
13. Дунаев М. П., Довудов С. У. Сравнение энергоэффективности схем автономных инверторов напряжения с синусоидальной широтно-импульсной и частотно-импульсной модуляцией / Электротехнические системы и комплексы. 2021. № 4(53). С. 50 – 55. DOI: 10.18503/2311-8318-2021-4(53)-50-55
14. Ли П., Хердин М. Выбор, проектирование и расчет схемы снаббера / Силовая электроника. 2022. № 2(95). С. 8 – 11.
15. Горский А. Н., Русин Ю. С., Иванов Н. Р., Сергеева Л. А. Расчет электромагнитных элементов источников вторичного электропитания. — М.: Радио и связь, 1988.

16. Ровдо А. А. Полупроводниковые диоды и схемы с диодами. — М.: Лайт, 2000. — 286 с.
17. Zednicek T. High CV MLCC DC/AC Bias Ageing Capacitance Loss Explained / 2nd PCNS Passive Components Networking Symposium. — Bucharest, Romania, 2019. P 1 – 15.
18. Компаунд «Пентэлэст-727». Компания «Силиконовые Материалы». https://pentasever.ru/catalog/dvukhkomponentnyye_kompaundy_i_germetiki/elektroizolyatsionnye_kompaundy_i_germetiki/kompaund_pentelast_727_marka_a (доступ 15.09.2023).
19. Буй Л., Емельянов Ю., Кабанов Д. и др. Настольный рентгеновский дифрактометр для анализа порошков / Технологии в электронной промышленности. 2021. № 5. С. 54 – 57.
20. Зырянов И. В., Макалин И. А. Развитие рентгенолюминесцентного метода обогащения алмазосодержащего сырья / Наука и техника в Якутии. 2015. № 1(28). С. 16 – 18.
21. High-voltage power supplies. Spellman High Voltage Electronics Corp. <https://www.spellmanhv.com/ru/high-voltage-power-supplies> (access 15.09.2023).
10. Shevkunova A. V. Study of the operation of a single-phase voltage inverter / *Éksp. Mor. Transp.* 2023. N 2(107). P. 197 – 203 [in Russian].
11. Suraykin A. I., Suraykin A. A. Modeling of an active power factor corrector as part of high-power pulse converters / *Nauch.-Tekhn. Vestn. Povolzh'ya.* 2023. N 7. P. 95 – 97 [in Russian].
12. Blinov A., Ivakhno V., Zamaruev V., et al. Experimental Verification of DC/DC Converter with Full-Bridge Active Rectifier / *The 38th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON2012).* — Montreal, Canada, 2012. P. 5161 – 5166.
13. Dunaev M. P., Dovudov S. U. Comparison of energy efficiency of autonomous voltage inverter circuits with sinusoidal pulse-width and pulse-frequency modulation / *Élektrotekhn. Sist. Kompl.* 2021. N 4(53). P. 50 – 55 [in Russian]. DOI: 10.18503/2311-8318-2021-4(53)-50-55
14. Li P., Herdin M. Selection, design and calculation of the snubber circuit / *Sil. Elektronika.* 2022. N 2(95). P. 8 – 11 [in Russian].
15. Gorskiy A. N., Rusin Yu. S., Ivanov N. R., Sergeeva L. A. Calculation of electromagnetic elements of secondary power supplies. — Moscow: Radio i svyaz, 1988 [in Russian].
16. Rovdo A. A. Semiconductor diodes and circuits with diodes. — Moscow: Lait, 2000. — 286 p. [in Russian].
17. Zednicek T. High CV MLCC DC/AC Bias Ageing Capacitance Loss Explained / 2nd PCNS Passive Components Networking Symposium. — Bucharest, Romania, 2019. P 1 – 15.
18. Compound Pentelast-727. Kompaniya “Silikonovy Materialy”. https://pentasever.ru/catalog/dvukhkomponentnyye_kompaundy_i_germetiki/elektroizolyatsionnye_kompaundy_i_germetiki/kompaund_pentelast_727_marka_a (access 15.09.2023) [in Russian].
19. Buy L., Emelyanov Yu., Kabanov D., et al. Benchtop X-ray diffractometer for powder analysis / *Tekhnol. Élektron. Prom.* 2021. N 5. P. 54 – 57 [in Russian].
20. Zuryanov I. V., Makalin I. A. Development of an X-ray luminescence method for the enrichment of diamond-containing raw materials / *Nauka Tekhn. Yakutii.* 2015. N 1(28). P. 16 – 18 [in Russian].
21. High-voltage power supplies. Spellman High Voltage Electronics Corp. <https://www.spellmanhv.com/ru/high-voltage-power-supplies> (access 15.09.2023).

REFERENCES

1. Ivanov S. A., Shchukin G. A. X-ray tubes for technical purposes. — Leningrad: Énergoatomizdat, 1989. — 200 p. [in Russian].
2. Radiation non-destructive testing. Terms: reference manual. — Moscow: Promyshlennaya bezopasnost, 2003 [in Russian].
3. Sosnin F. R. Non-destructive testing: reference book. Vol. 1. — Moscow: Mashinostroenie, 2008. — 560 p. [in Russian].
4. Artemev B. V., Bukley A. A. Radiation monitoring: textbook. — Moscow: Spektr, 2012. — 192 p. [in Russian].
5. Klyueva V. V. X-ray technology: reference book. — Moscow: Mashinostroenie, 1992 [in Russian].
6. Potrakhov N. N., Bessonov V. B., Obodovsky A. V., et al. Installations for x-ray control (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 10. P. 35 – 42 [in Russian].
7. Potrakhov N. N., Guk K. K., Bessonov V. B. Inspection of industrial products using microfocus radiography / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 3. P. 31 – 37 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-31-37
8. Krutov A. V. Scheme of operation of a switching power supply / *Innov. Nauch. Issl.* 2021. N 6 – 2(8). P. 42 – 49 [in Russian].
9. Components and technologies. LTspice. <https://kit-e.ru/category/cad/ltspice> (access 13.09.2023).

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-53-65>**АНАЛИЗ ПРИЧИН ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ТРУБ ПОВЕРХНОСТЕЙ
НАГРЕВА КОТЛОВ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ****© Анна Викторовна Нечаева^{1*}, Владимир Анатольевич Полянский²,
Анатолий Митрофанович Полянский³, Владимир Валерьевич
Шалагаев^{1,2}, Юрий Алексеевич Яковлев²**

¹ АО «Научно-диагностический центр «Научно-производственная фирма «Русская лаборатория», Россия, 197101, г. Санкт-Петербург, Пушкарский пер., д. 9; *e-mail: anna.nechaeva@ruslab.org

² Институт проблем машиноведения РАН, Россия, 199178, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, Большой проспект, д. 61.

³ ООО «НПК ЭПТ», Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

*Статья поступила 28 сентября 2023 г. Поступила после доработки 2 ноября 2023 г.
Принята к публикации 30 ноября 2023 г.*

Исследование причин разрушения энергетического оборудования необходимо для их устранения или ограничения, а также для разработки и совершенствования методов технической диагностики. Последняя особенно важна, так как аварии или незапланированная остановка энергетического оборудования наносят большой экономический ущерб. Стандартные методы технической диагностики при оценке остаточного ресурса оборудования включают: механические испытания вырезанных из деталей оборудования образцов, определение их химического состава, структурные исследования и фраттографию металла. Изучают как изломы специально вырезанных для механических испытаний образцов, так и поверхности разрушения, произошедшего в процессе эксплуатации. Общеизвестна опасность развития водородной хрупкости в металлах. Наличие площадок или фасеток хрупкого разрушения обычно связывают с индуцированным водородом разрушением или с водородным охрупчиванием. Прямые измерения концентрации растворенного в металлических образцах водорода стандартами не предусмотрены, поэтому диагностика развития водородной хрупкости носит лишь качественный характер. Проведенные нами исследования показывают, что стандартных подходов недостаточно для технической диагностики труб поверхностей нагрева котельного оборудования. Накопление водорода в процессе эксплуатации может не иметь видимых признаков коррозии или структурных изменений. Обнаружено, что водород и внешняя термомеханическая нагрузка индуцируют анизотропию механических и структурных свойств сталей труб поверхностей нагрева. В результате характер разрушения вырезанных из стенок труб образцов зависит от ориентации испытательных нагрузок относительно главных осей тензора напряжений эксплуатационных (рабочих) нагрузок. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что при установлении причин аварий и обследовании рабочих теплообменников в целях оценки их остаточного ресурса необходимо дополнительно проводить измерения распределения концентрации растворенного водорода в металле и механические испытания кольцевых образцов.

Ключевые слова: концентрация водорода; водородное охрупчивание; экранные котельные трубы; элементы тепловых станций; кольцевые образцы.

**ROOT CAUSE ANALYSIS OF THE BRITTLE FRACTURE OF PIPES
OF BOILER HEATING SURFACES AFTER LONG-TERM OPERATION****© Anna V. Nechaeva,^{1*} Vladimir A. Polyanskiy,² Anatoliy M. Polyanskiy,³
Vladimir V. Shalagaev,^{1,2} Yuriy A. Yakovlev²**

¹ “Scientific and Diagnostic Center “Research and Production Firm “Russian Laboratory”, 9, Pushkarskii per., St. Petersburg, 197101, Russia; *e-mail: anna.nechaeva@ruslab.org

² Institute of Problems of Mechanical Science of the Russian Academy of Sciences, 61, Bolshoi pr., Vasilevskii ostrov, St. Petersburg, 199178, Russia.

³ “NPK EPT”, 29, Politekhnikeskaya ul., St. Petersburg, 194021, Russia.

Received September 28, 2023. Revised November 2, 2023. Accepted November 30, 2023.

Research into the causes of failure of power equipment is necessary to eliminate or restrict their impact, as well as to develop and improve technical diagnostic methods. The last reason is especially important, since accidents or unscheduled shutdowns of power equipment result in serious damage to the economy. Standard methods of technical diagnostics used to assess the residual life of the equipment include mechanical tests of the samples cut from parts of the equipment, determination of their chemical composition, structural studies and fractography of metal fractures. The danger of hydrogen embrittlement in metals is well known. Presence of the areas of brittle fracture or facets is usually associated with hydrogen-induced fracture or hydrogen embrittlement. Direct measurements of the concentration of hydrogen dissolved in metal samples are beyond the scope of regulatory requirements, thus making quantification of the development of hydrogen embrittlement rather difficult. We have shown that technical diagnostics of the pipes of heating surfaces of boiler equipment necessitates additional approaches to the evaluation of hydrogen embrittlement. Hydrogen accumulation during operation may not show visible signs of corrosion or structural changes. It is shown that hydrogen and external thermomechanical load induce the anisotropy in the mechanical and structural properties of the pipe steels. As a result, the nature of the destruction of samples cut from pipe walls depends on the orientation of the test loads relative to the main axes of the stress tensor of operational (working) loads. Experimental data obtained indicate that when determining the causes of accidents and examining heat exchangers to assess their residual life, it is necessary to measure the distribution of the concentration of dissolved hydrogen in the metal and to carry out mechanical tests of ring samples.

Keywords: hydrogen concentration; hydrogen embrittlement; screen boiler pipes; elements of thermal stations; ring samples.

Введение

Трубы поверхностей нагрева паровых котлов — важная часть котельного оборудования. От их целостности существенным образом зависит работа всего котла. Основной нагрузкой на эти трубы является внутреннее давление питательной воды и пара. Существенный вклад вносят термомеханические нагрузки от топочных газов с внешней стороны труб и относительно холодной питательной воды — с внутренней. Топочные газы и потоки инфракрасного излучения поступают с огневой стороны, поэтому внешняя поверхность трубы греется с этой стороны больше, чем с противоположной. Кроме того, с огневой стороны поступают разогретые пары воды, углекислый газ и водород, что увеличивает риск развития стресс-коррозии.

Основными видами отказов этих труб являются: сквозные трещины в результате перегрева; коррозионный износ; локальные очаги сквозной коррозии. Необходимо отметить, что чаще всего растрескивание происходит с образованием сквозных трещин без существенных пластических деформаций материала вблизи краев трещины. Вместе с тем площадки хрупкого разрушения, которые можно связать, например, с водородной хрупкостью, обычно занимают незначительную часть излома. В этой связи, несмотря на мнение автора [1] о возможности водородного охрупчивания труб поверхностей нагрева, специалисты связывают с влиянием водорода лишь незначительный процент отказов котельного оборудования.

Следует отметить, что у многих ученых, занимающихся исследованием систем металл – водород, интерес к изучению разрушенных в процес-

се эксплуатации деталей техники отсутствует. В год публикуется несколько сотен статей о водородной хрупкости и лишь единичные публикации посвящены исследованиям реальных случаев разрушения и отказов оборудования. Например, авторы [2] описали механизмы повреждения вышедшей из строя трубы котла из-за высокотемпературного водородного охрупчивания после 73 тыс. ч наработки. Они показали, что механизм повреждения сильно зависел от распределения локальных концентраций водорода в материале, подтвердили наличие перемежающихся площадок хрупкого и вязкого разрушений на изломах, отметили, что в области с низкой концентрацией водород индуцирует вязкое разрушение по механизму водородного разупрочнения (HELP), а при больших локальных концентрациях наблюдается разрушение по декогезионному механизму вследствие водородного охрупчивания (HEDE). Прямое определение концентрации водорода авторы [2] не проводили, степень водородного охрупчивания материала вблизи края трещины оценивали по уменьшению микротвердости с увеличением расстояния от края трещины.

Опубликовано множество данных о влиянии водорода на твердость металлических материалов. Установлено, что катодная зарядка водородом приводит к значительному упрочнению поверхности [3–5]. При этом в работе [2] не учтено, что в некоторых случаях индуцированного водородом разрушения наблюдалось ограниченное влияние растворенного водорода на твердость, а также — противоположный эффект — водород-индуцированное разупрочнение (размягчение) [6]. В монографии [7] приведены резуль-

таты измерения распределения водорода, полученные с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии, на образцах с надрезом после их насыщения водородом методом катодной поляризации и проведения усталостных испытаний. Отмечено резкое увеличение концентрации водорода вблизи вершины и берегов трещины. При этом в [7] отсутствует обсуждение соответствия этих данных реальному наводороживанию, которое происходит в процессе эксплуатации энергетического оборудования.

Индукцировано разрушение водородом или нет — важный вопрос для эксплуатации. С одной стороны, на некоторых стадиях накопления водорода в металле можно провести дегазацию и тем самым продлить ресурс работы труб, с другой стороны, водород является хорошим индикатором накопления поврежденности в металле [8, 9]. Измерение его концентрации дает информацию об объеме ловушек, связанных с поврежденностью, и степени деградации металла. В настоящий момент контроль концентрации водорода в трубной продукции как в состоянии поставки, так и в процессе эксплуатации никакими нормативными документами не предусмотрен. В действовавшем до 15.12.2020 г. руководящем документе (далее — РД) 10-577-03 в п. 6 «Критерии оценки состояния металла» было указано, что при металлографическом анализе вырезов в металле не допускается наличие водородного и водородно-кислородного охрупчивания. Взамен РД 10-577-03 вышел Приказ РТН № 535 (далее — ФНП), в котором данный пункт был исключен. При обследовании котельных труб ФНП также предписывает использовать для определения механических свойств трубных сталей образцы, вырезанные вдоль оси трубы, что не позволяет выявить анизотропное развитие поврежденности, которое часто наблюдается при стресс-коррозионных процессах [10 – 12].

Таким образом, имеются лишь немногочисленные фрагментарные исследования влияния накопления водорода на разрушение сталей котельного оборудования. Стандартные механические испытания образцов, вырезанных из котельных труб, проводят без учета возможного развития индуцированной водородом стресс-коррозии и анизотропии механических свойств металла. Вместе с тем источники накопления водорода (плазма пламени углеводородов, топочные газы и питательная вода) очевидны, и наличие водородного контроля могло бы способствовать более точному определению остаточного ресурса поверхностей нагрева, а также необходимости проведения ремонта или замены труб до момента их полного разрушения.

Материалы для исследования

Исследованы случаи хрупкого разрушения труб поверхностей нагрева, произошедшие на теплоэлектростанциях и предположительно связанные с процессами насыщения стенок труб водородом. На всех исследуемых станциях соблюдался аммиачно-гидразинный режим. Экранные трубы эксплуатировали в температурном диапазоне 340 – 400 °С при давлении 14,0 – 15,7 МПа.

В эксперименте использовали три типа экранных котельных труб с наружным диаметром 60,0 мм, толщиной стенки 6,0 мм из углеродистой стали 20, хрупко разрушившихся при различных сроках эксплуатации, а также новые трубы из стали 20 в состоянии поставки: типа 1 — поврежденные после эксплуатации ~200 тыс. ч; типа 2 — поврежденные после эксплуатации ~100 тыс. ч; типа 3 — труба, не бывшая в эксплуатации (в состоянии заводской поставки).

Из этих труб было изготовлено несколько типов образцов:

корсетные образцы размером 6 × 10 × 160 мм для механических испытаний, вырезанные согласно ФНП и ТУ 14-ЗР-55–2001 в продольном направлении с огневой и с противоположной огневой сторон трубы;

кольцевые образцы шириной 7 мм;

призматические образцы размером 6 × 6 × 3 мм из разных частей труб для определения концентрации водорода.

Химический состав материала труб (сталь 20) следующий, % масс.: 0,17 – 0,24 С; 0,17 – 0,37 Si; 0,35 – 0,65 Mn; до 0,04 P; до 0,04 S; до 0,25 Ni; до 0,25 Cr; до 0,25 Cu; до 0,08 As; ~98 Fe.

Результаты измерений концентрации водорода

Массовую долю водорода на исследуемых образцах определяли согласно ГОСТ 17745–90 методом вакуум-нагрева с использованием масс-спектрометрического анализатора водорода АВ-1 при двух температурах экстракции — 400 и 800 °С. Метод подготовки образцов и технология проведения эксперимента соответствовали требованиям ГОСТ 17745–90 и подробно описаны в [13].

Результаты экспериментального определения массовой доли водорода приведены в табл. 1, где ΣQ — среднее суммарное содержание водорода, выделившееся при температурах экстракции 400 и 800 °С.

Проведенные испытания показали значительный градиент концентрации водорода по окружности трубы (относительно места повреждения). Для анализа из каждой пробы вырезали по три образца, за результат измерения принимали

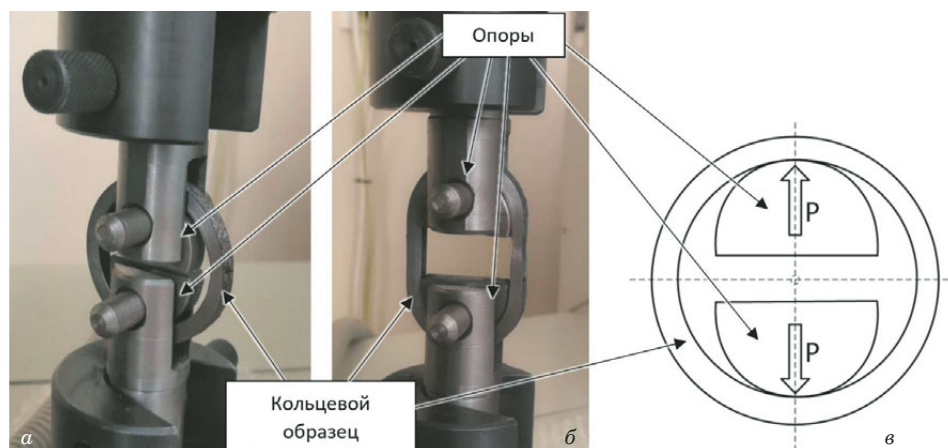


Рис. 1. Растяжение образца на полукруглых опорах (*a* — начало испытания, *b* — в процессе испытания) и схема нагружения кольцевого образца (*в*)

Fig. 1. Tension of the sample on semi-ring supports: *a* — the beginning of the test, *b* — during the test) and the scheme of loading the ring sample (*c*)

среднее двух из трех полученных значений измерений. В образцах из труб № 1 концентрация на огневой и противоположной сторонах отличалась в 47 раз, в образцах из труб № 2 — в 2,7 раза. В двух диаметрально противоположных сечениях новой трубы № 3 отличие в концентрации водорода было несущественно — в пределах допускаемой погрешности измерения.

Результаты механических испытаний

Для определения механических свойств металла труб проведены испытания на стандартных продольных корсетных образцах согласно ГОСТ 1497–84, ГОСТ 10006–80 (образцы взяты с огневой и тыловой сторон труб). В ФНП указано, что при обследовании котлов «образцы для испытаний по определению механических свойств и длительной прочности (жаропрочности) вырезают вдоль оси трубы». Но согласно теории упругости внутреннее давление вызывает максимальные тангенциальные механические

напряжения в трубе, которые в три раза больше максимальных радиальных напряжений, что может приводить к формированию трещин и других дефектов преимущественно в продольном направлении [10]. Поэтому растяжение образцов из металла трубы в этом направлении может не позволить выявить влияние стресс-коррозионных дефектов. Для получения механических характеристик, отражающих реальный уровень механических свойств металла трубы, необходимо использовать схему нагружения образцов, наиболее приближенную к условиям нагружения трубы при эксплуатации.

Для оценки механических последствий возможного водородного охрупчивания мы использовали кольцевые образцы, широко применяемые для испытаний охрупченных металлических труб в атомной промышленности [14 – 26]. Пределы прочности и текучести определяли согласно методике МК-10.13/03 «Определение характеристик механических свойств при растяжении образцов продукции из конструкционных материалов». Фотографии разрывной машины с устройством для испытаний кольцевых образцов приведены на рис. 1.

Схема отбора образцов согласно ФНП и ТУ 14-ЗР-55–2001 показана на рис. 2. Для получения фактических характеристик обработку наружной и внутренней поверхностей в целях их сохранения не проводили.

В табл. 2 представлены результаты стандартного и нестандартного определения механических характеристик котельных труб, разрушившихся в результате водородного охрупчивания: предела прочности (временного сопротивления), условного предела текучести и относительного удлинения.

Таблица 1. Результаты определения массовой доли водорода, % масс.

Table 1. Determination of the hydrogen mass fraction, wt. %

Номер образца	Место вырезки	ΣQ , млн ⁻¹
Трубы № 1	Вблизи места повреждения	9,96
	С противоположной разрушению стороны трубы	0,21
Трубы № 2	Вблизи места повреждения	0,51
	С противоположной разрушению стороны трубы	0,19
Трубы № 3	В двух диаметрально противоположных сечениях	0,16
		0,14

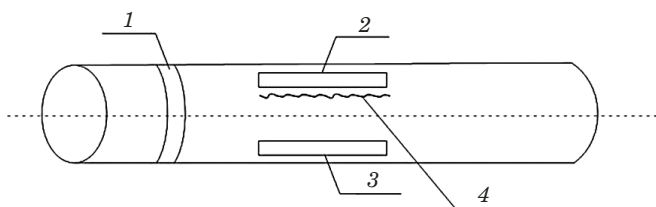


Рис. 2. Схема отбора проб для механических испытаний: 1 — кольцевые образцы; 2 и 3 — продольные образцы с огневой и тыловой стороны; 4 — место повреждения с огневой стороны

Fig. 2. Sampling for mechanical tests: 1 — ring samples; 2, 3 — longitudinal samples from the firing and rear sides; 4 — damage site from the firing side

Полученные значения механических свойств при одноосном растяжении указывают на значительный запас прочностных свойств: у труб № 1 снижение предела прочности со стороны разрушения составляет всего 11 % от нормативного значения, у труб № 2 — не зафиксировано. Аналогично изменение характеристик пластичности — наблюдается снижение только с огневой (со стороны разрушения) стороны. Учитывая заложенный проектировщиками запас прочности, остается неясным, как произошло разрушение труб с таким высоким уровнем механических свойств. Полученные нами данные о распределении концентраций растворенного водорода указывают на большое влияние места вырезки образца для испытаний относительно места повреждения. Однако учесть данную особенность не всегда представляется возможным при проведении механических испытаний в испытательной лаборатории, так как водородные повреждения, как правило, незаметны при осмотре, а косвенные методы их определения, например, с помощью измерения микротвердости, не дают надежного однозначного результата.

Таблица 2. Механические свойства образцов

Table 2. Mechanical properties of samples

Вид образца	Временное сопротивление σ_b , Н/мм ²	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Относительное удлинение δ_5 , %
Требования ТУ 14-ЗР-55-2001			
	412 – 549	≥216	≥24 (для продольных) ≥22 (для поперечных)
Трубы № 1			
Продольный с огневой стороны	365	—	5,1
Продольный с тыловой стороны	523	344	22,8
Кольцевой	146	35	~0
Трубы № 2			
Продольный с огневой стороны	470	316	11,4
Продольный с тыловой стороны	459	277	23,3
Кольцевой	386	351	~0

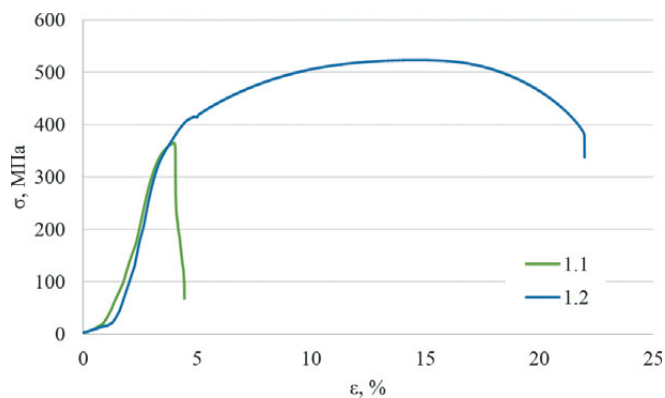


Рис. 3. Диаграмма растяжения продольных образцов из трубы № 1: 1.1 — продольный образец, вырезанный вблизи повреждения; 1.2 — продольный образец, вырезанный с противоположной разрушению стороны

Fig. 3. Tensile diagram of longitudinal samples cut from pipe No. 1: 1.1 — longitudinal sample taken near the damage site; 1.2 — longitudinal sample cut from the side opposite to destruction

Диаграммы растяжения продольных образцов, вырезанных из различных участков трубы № 1, приведены на рис. 3. В диаграмме растяжения образцов, вырезанных с противоположной разрушению стороны (с пониженной концентрацией водорода — 0,212 ppm), присутствуют хорошо выраженные области квазиупругой деформации, деформационного упрочнения, площадка текучести. Анализ диаграммы образцов, вырезанных вблизи места повреждения (концентрация водорода 9,956 ppm), показал практически полное отсутствие пластичности и разрушение на упругом участке нагружения; площадка текучести и стадия самоупрочнения отсутствовали.

Диаграмма растяжения продольных образцов из трубы № 2 с указанием стадий работы приведена на рис. 4. В отличие от трубы № 1, в этих

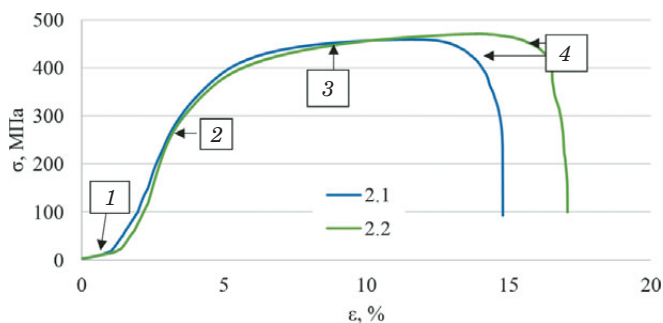


Рис. 4. Диаграмма растяжения продольных образцов из трубы № 2: 2.1 — образец, вырезанный вблизи повреждения; 2.2 — образец, вырезанный с противоположной разрушению стороны; 1 – 4 соответствуют стадиям выравнивания образца в захватах, упругой работы, самоупрочнения, образования шейки и разрыва

Fig. 4. Tensile diagram of longitudinal samples from pipe No. 2: 2.1 — sample cut near the damage site; 2.2 — sample cut from the side opposite to destruction; 1 – 4 correspond to the stages of sample alignment in grips, elastic work, self-strengthening, necking and rupture

образцах зафиксирована средняя концентрация водорода — 0,513 ppm со стороны разрушения и 0,190 ppm на противоположной стороне, что привело к изменению вида диаграмм растяжения. Так, в диаграммах растяжения продольных образцов отсутствовали площадки текучести, а разрыв происходил с образованием шейки даже вблизи места повреждения. Уровень пластичных свойств образцов, вырезанных из трубы вблизи повреждения и с противоположной разрушению стороны, отличался практически в два раза. Прочностные свойства между образцами, вырезанными из разных участков, заметно не различались и были достаточно высоки, что не отражает фактических эксплуатационных свойств разрушенной трубы № 2.

Таблица 3. Физико-механические свойства новых образцов

Table 3. Physicomechanical properties of new samples

Образец	Временное сопротивление $\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	Относительное удлинение δ_5 , %
Требования НТД			
	412 – 549	≥216	≥24 (для продольных) ≥22 (для поперечных)
Труба № 3			
Продольный	466	274	30,0
	460	277	26,6
Кольцевой	461	382	6,8
	462	386	6,8

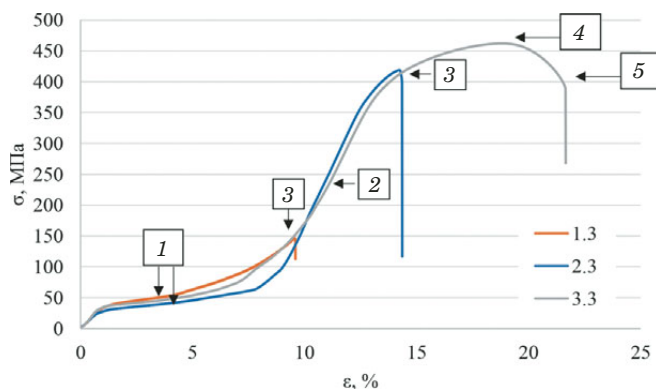


Рис. 5. Диаграмма растяжения кольцевых образцов из труб № 1 – 3: 1.3 — образец из труб № 1; 2.3 — образец из труб № 2; 3.3 — образец из трубы № 3; 1 – 5 соответствуют стадиям распрямления кольцевого образца в захватах, упругой работы, разрыва без образования шейки кольцевых образцов, самоупрочнения, образования шейки и разрыва

Fig. 5. Tension diagram for ring samples cut from pipes No. 1, 2, 3: 1.3 — ring sample from pipes No. 1; 2.3 — ring sample from pipes No. 2; 3.3 — ring sample from pipe No. 3: 1 — stage of straightening the ring sample in the grips; 2 — stage of elastic work; 3 — stage of the rupture without necking of ring samples; 4 — stage of self-strengthening; 5 — stage of necking and rupture

Диаграмма растяжения кольцевых образцов из труб № 1, № 2 и № 3 представлена на рис. 5. В отличие от продольных образцов кольцевые демонстрируют полную корреляцию с величиной накопленной в локальной области (с огневой стороны) концентрации растворенного водорода. Видно, что с увеличением концентрации водорода меняется форма диаграмм кольцевых образцов. При высокой концентрации водорода исчезают область упругой работы и стадия самоупрочнения.

Были также проведены испытания образцов, вырезанных из новых труб. Физико-механические свойства таких образцов приведены в табл. 3. Испытания показали отличную сходимость в определении предела прочности. Предел текучести кольцевых образцов был в 1,4 раза выше, а относительное удлинение в 4 раза ниже, чем у продольных образцов.

Завышение значения предела текучести для колец происходит из-за неучета пластической деформации образца вследствие исключения начального участка диаграммы деформирования при стандартном подходе к обработке [27]. Более низкие значения относительного удлинения могут быть связаны с некорректным определением деформации вследствие завышения рабочей длины колец.

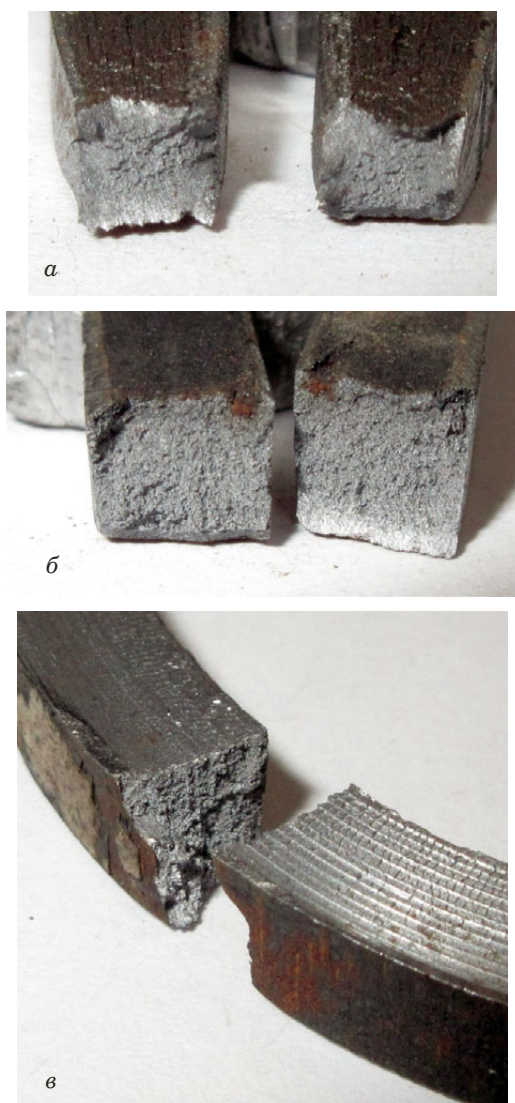


Рис. 6. Виды изломов образца № 1: *a* — продольный образец трубы вблизи разрыва; *b* — продольный образец трубы с противоположной разрушению стороны; *в* — кольцевой образец трубы

Fig. 6. Types of fractures of sample No. 1: *a* — longitudinal pipe sample near the rupture; *b* — longitudinal pipe sample from the side opposite to the fracture; *c* — ring pipe sample

Металлографический анализ поверхностей разрушения

После испытаний на растяжение провели анализ изломов образцов. На поверхности изломов продольных образцов наблюдали одновременное действие водородной хрупкости, которой соответствует хрупкий декогезионный механизм разрушения (HEDE), и механизмов, соответствующих обычному вязкоупругому разрушению, которое в литературе связывают с водородным разупрочнением (усиленной водородом локализованной пластичности HELP) (см. рис. 6, *a*, *b*). При этом наличие двойственного характера разрушения на изломах кольцевых образцов зафик-

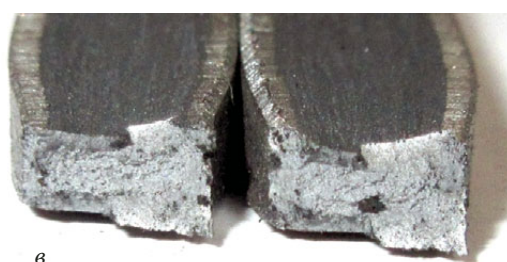
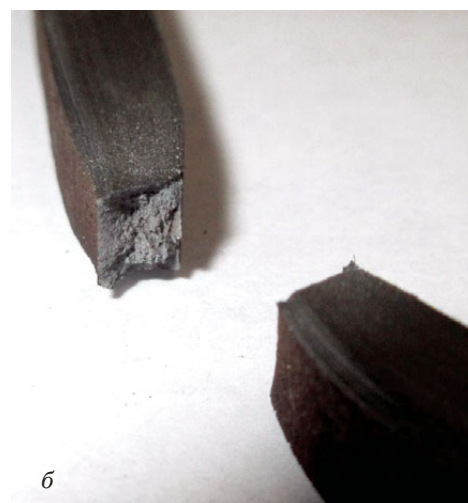


Рис. 7. Изломы образцов после механических испытаний на растяжение из новой трубы № 3: *a* — кольцевой образец после испытания; *b* — вязкий излом на кольцевых образцах; *в* — вязкий излом на продольных образцах

Fig. 7. Fractures of samples after mechanical tests: *a* — ring sample after tensile testing cut from a new pipe No. 3 (arrows indicate necks); *b* — ductile fracture on ring samples; *c* — ductile fracture on longitudinal samples

сировано не было (области пластичности отсутствовали) (см. рис. 6, *в*).

В отличие от кольцевых образцов поврежденных труб, где возникала одна шейка, в кольцевых образцах новых труб всегда образовывалось

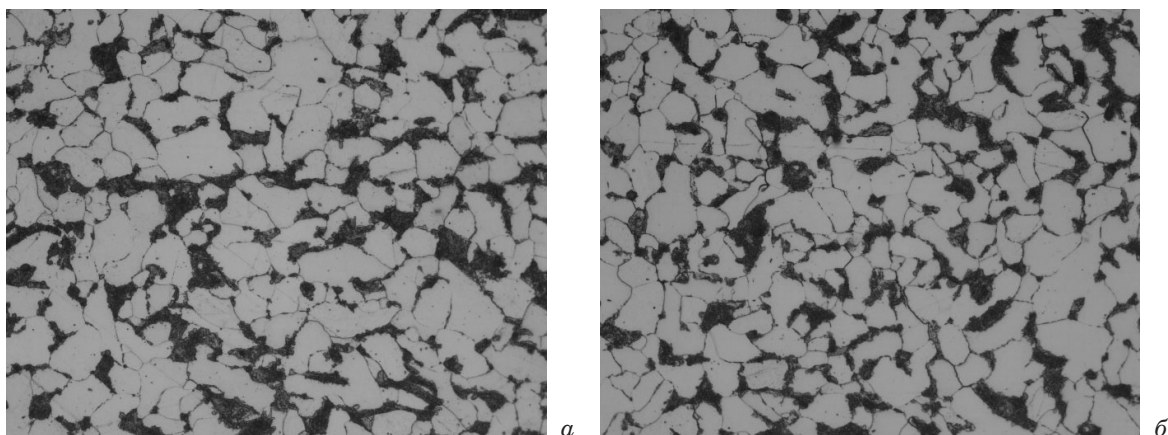


Рис. 8. Микроструктура продольных (а) и кольцевых (б) образцов в участках для захвата, увеличение 500
Fig. 8. Microstructure of longitudinal (a) and ring (b) samples in the areas of gripping (magnification 500)

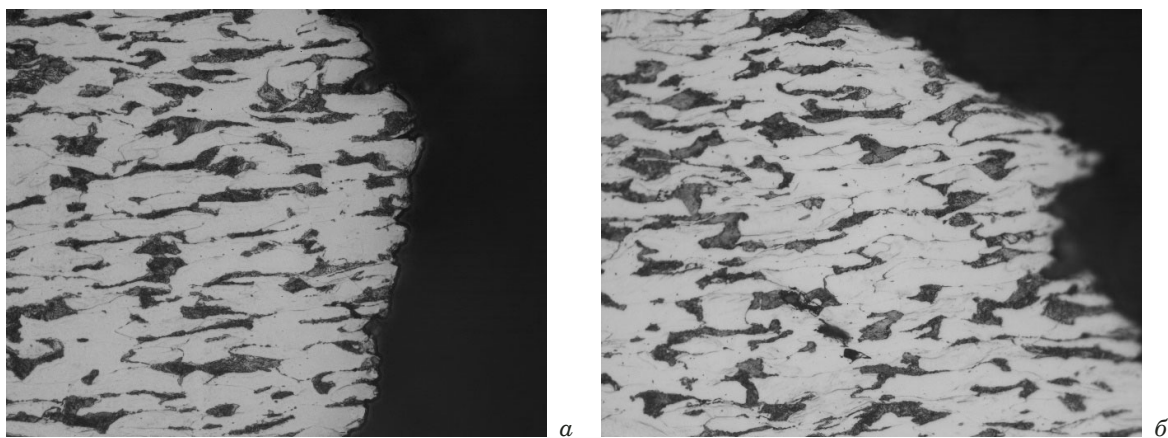


Рис. 9. Микроструктура продольных образцов из труб № 1 – 3 (а) и кольцевого образца из трубы № 3 (б) по месту разрыва, увеличение 500

Fig. 9. Microstructure of longitudinal samples from pipes Nos. 1 – 3 (a) and ring sample from pipe No. 3 (b) at the rupture site (magnification 500)

две шейки перед разрывом, а излом носил вязкохрупкий характер (рис. 7).

Для понимания того, каким образом водород влияет на развитие повреждений, из изломов и участков для захвата образцов после механических испытаний изготавливали металлографические шлифы. Для их травления использовали 4 %-ный спиртовой раствор HNO_3 .

Разницы в микроструктурном строении шлифов, вырезанных из участков для захвата образцов в продольном и поперечном направлениях, не зафиксировано. Это указывает на то, что котельные трубы после изготовления прошли регламентный режим термообработки согласно ТУ 14-ЗР-55-2001, что привело к выравниваю их свойств во всех направлениях. Типичная структура в двух направлениях приведена на рис. 8. Металлографический анализ изломов образцов после испытаний на растяжение подтверждает сделанные выше выводы об отсутствии пласти-

ческой деформации только в кольцевых образцах, содержащих водород (трубы № 1 и № 2). Во всех остальных случаях зафиксирована деформация зерен, предшествующая разрыву образца. Типичная микроструктура труб вблизи разрыва показана на рис. 9. При исследовании кольцевых образцов, вырезанных из поврежденных труб № 1 и № 2, после растяжения выявили пустоты, обусловленные воздействием водорода на металл трубы. Количество пустот увеличивалось пропорционально концентрации водорода в поврежденных трубах № 1 и № 2. Металлографический анализ изломов реальных образцов показал развитие пустот только в направлении, совпадающем с вектором нагружения при разрыве (рис. 10, 11), что подтверждает вывод авторов о наличии несоответствий при переносе результатов с модельных образцов на реальные эксплуатируемые объекты, возможной недостаточной идентификации водорода как источника разрушения при анализе

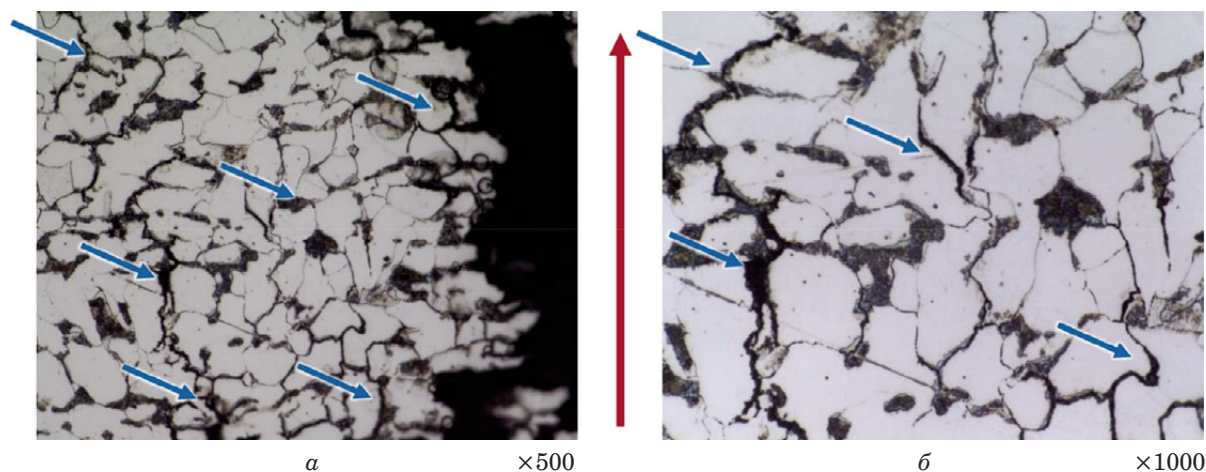


Рис. 10. Микроструктура кольцевого образца трубы № 1 по месту разрыва: красной стрелкой показано общее направление растрескивания по пустотам (от внутренней поверхности трубы к наружной); синими стрелками — растрескивание по водородным пустотам в микроструктуре

Fig. 10. Microstructure of a ring sample of pipe No. 1 at the rupture site. The red arrow shows the general direction of cracking along the voids (from the inner to the outer surface of the pipe). Blue arrows indicate cracking along hydrogen voids in the microstructure

аварий при использовании стандартных методов обследования котельных труб и необходимости проведения испытаний на растяжение кольцевых образцов.

Обсуждение результатов

Критерием оценки водородного охрупчивания выбрали «индекс охрупчивания» [2]

$$I\delta_5 = \frac{\delta_{5new} - \delta_{5H}}{\delta_{5new}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где δ_{5new} — удлинение образца, вырезанного из новой, неиспользованной трубы котла, имеющей те же размеры и изготовленной из того же материала (сталь 20), что и трубы, содержащие водород; δ_{5H} — удлинение образца из трубы, содержащей водород. Чем больше $I\delta_5$, тем сильнее снижается пластичность материала из-за наводороживания металла. Индексы охрупчивания образцов приведены в табл. 4. Анализ полученных результатов подтверждает мнение авторов о направленном накоплении поврежденности и водородном охрупчивании в поперечном направлении при испытании кольцевых образцов.

Для прочностного расчета исследованных труб по фактическому состоянию определяли по формуле РД 10-249-98 номинальные допускаемые напряжения при комнатной температуре

$$[\sigma]_{20} = \sigma_B / 2,4, \quad (2)$$

где σ_B — предел прочности при комнатной температуре. Номинальное допускаемое напряжение при рабочей температуре ($[\sigma]_{400}$) находили путем экстраполяции данных таблицы 2.2 РД

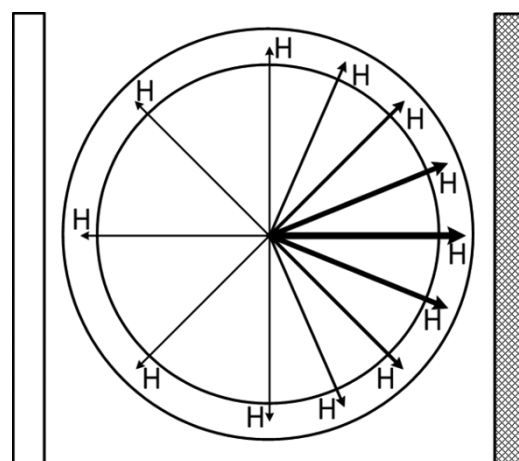


Рис. 11. Направление образования водородных пустот в металле трубы (чем толще стрелка, тем большее количество пустот); справа и слева — стороны топки и обмуровки

Fig. 11. Direction of the formation of hydrogen voids in the metal of the pipe (the thicker the arrow, the greater the number of voids formed). The shaded side is the firebox side, the hollow side is the side of boiler refractory setting

10-249-98. Значения номинальных допускаемых напряжений объясняют развитие хрупких (без утонения стенки трубы) продольных трещин при наводороживании (табл. 5).

Полученные результаты существенно отличаются от опубликованных данных. Как указано в [28, 29], водород инициирует зарождение пустот за счет снижения критической межфазной прочности и способствует их росту за счет газообразного водорода и метана. Авторами [28] обнаружено, что рост пустот в присутствии водорода происходит как в продольном, так и в попереч-

Таблица 4. Индекс охрупчивания анализируемых образцов**Table 4.** Embrittlement index of the samples under study

Труба	Форма образца	δ_5	$I\delta_5$
№ 1	Продольный образец с огневой стороны	5,1	82
	Продольный образец с тыловой стороны	22,8	19
	Кольцевой образец	~0	100
№ 2	Продольный образец с огневой стороны	11,4	60
	Продольный образец с тыловой стороны	23,3	18
	Кольцевой образец	~0	100
№ 3	Продольный образец	28,3	—
	Кольцевой образец	6,8	—

ном направлениях по отношению к вектору нагружения. Имеющиеся различия можно объяснить тем, что в процессе эксплуатации труб под нагрузкой водородная поврежденность формируется принципиально иначе, чем в ненагруженных образцах, искусственно насыщенных водородом. Это заставляет пересматривать сложившиеся взгляды и общепринятые подходы к исследованию и описанию механизмов индуцированного водородом разрушения, а также к технической диагностике поверхностей нагрева.

Обнаруженный нами двойственный характер разрушения образцов, вырезанных по оси трубы, хорошо согласуется с опубликованными данными о наличии HEDE + HELP-эффектов в охрупченных водородом образцах энергетического оборудования [30, 31]. Вместе с тем авторы ключевых работ по HEDE + HELP отмечают, что индуцированное водородом размягчение (HELP-меха-

низм) наблюдается при низких концентрациях растворенного водорода, указывая порог для сталей 1,5 [млн⁻¹], а хрупкое разрушение — при высоких концентрациях. В нашем случае и при концентрациях 0,51 [млн⁻¹], и при концентрациях 9,96 [млн⁻¹] на изломах образцов наблюдаются участки как хрупкого, так и вязкого разрушений. В кольцевых образцах, напротив, характер разрушения однозначно хрупкий.

Вероятно, проявления водородного охрупчивания и накопление индуцированной водородом поврежденности в металле зависят также от направления приложения нагрузки в процессе эксплуатации, что и приводит к получению различающихся результатов при испытаниях образцов в разном направлении (совпадающем и несовпадающем с направлением наибольшей эксплуатационной нагрузки).

На основании полученных данных при растяжении продольных и поперечных образцов труб с разными концентрациями водорода авторы делают вывод о значительном отличии механики разрушения (вида и характера образующегося излома) металла трубы в продольном и поперечном направлениях при водородном охрупчивании в процессе эксплуатации котельного оборудования.

Согласно опубликованным данным, наводороживание металла должно приводить к сокращению протяженности площадки текучести, участков равномерной и локализованной деформации [30, 32, 33]. В статье [30] указано, что при всех условиях наводороживания образцов предел текучести и предел прочности при растяжении были слабо чувствительны к водороду, в то время как удлинение при растяжении сильно уменьшалось. В работе [32] показано, что площадка текучести исчезает только при очень высоких концентрациях водорода (порядка 50 – 60 [млн⁻¹]). Полученное расхождение в результатах (значительное снижение предела прочности при изменении в целом формы диаграмм растяжения) с ранее опубликованными данными, вероятнее

Таблица 5. Значения номинальных допускаемых напряжений при комнатной и рабочей температурах исследованных труб**Table 5.** Values of the nominal permissible stress at room and operating temperatures of the pipes under study

Вид образца	$[\sigma]_{20}$, Н/мм ²	$[\sigma]_{400}$, Н/мм ²
Требования ТУ 14-ЗР-55-2001 и РД 10-249-98		
	172 – 229	≥92
Труба № 1		
Продольный с огневой стороны	152	95
Продольный с тыловой стороны	218	136
Кольцевой	61	38
Труба № 2		
Продольный с огневой стороны	196	123
Продольный с тыловой стороны	191	120
Кольцевой	161	101
Труба № 3		
Продольный	193	121
Кольцевой	193	120

всего, связано с тем, что в проанализированных работах исследовались образцы, искусственно наводороженные за короткий промежуток времени (максимально 168 ч), либо использовалось численное моделирование. Как установлено в [34 – 36], при таком насыщении водородом наблюдается скин-эффект, заключающийся в образовании сильно насыщенного водородом приповерхностного слоя в металле, который полностью блокирует его диффузию во внутренние части образцов как при насыщении, так и в процессе последующей выдержки на воздухе.

Сопоставление полученных нами данных показывает, что без изучения механизма постепенной эксплуатационной водородной деградации реального оборудования в течение >100 тыс. ч в настоящий момент невозможно проводить адекватную диагностику индуцированного водородом разрушения и делать выводы о возможности дальнейшей эксплуатации оборудования.

Испытания кольцевых образцов труб в отличие от рекомендованных в ФНП и ТУ 14-ЗР-55–2001 испытаний вырезанных вдоль оси труб образцов показали неизбирательно хорошую чувствительность к накоплению индуцированной водородом поврежденности внутри металла труб поверхностей нагрева. Такие испытания применяются для труб из реактопластов, армированных стекловолокном, композитных материалов согласно ГОСТ 25.603–82 и ГОСТ 54925–2012, для оболочек твэлов реакторов подобные испытания описаны на уровне стандартов предприятий или маршрутных карт [27]. Метод испытаний кольцевых образцов характеризуется технологической простотой и учитывает анизотропию свойств при неоднородности распределения водорода по окружности трубы.

Особенностью нагружения кольцевого образца при растяжении на полукруглых опорах является предшествующая деформации растяжения стадия разгибания рабочей части образца, показанная на рис. 5. При стандартном подходе на этой области диаграммы определяется значение усилия при условном пределе текучести. В работе [37] проведено исследование влияния различных неучтенных факторов на диаграмму растяжения деформации кольцевого образца, отмечено сильное влияние коэффициента сухого трения образца об опоры на определяемый по диаграмме предел текучести. Вместе с тем в большинстве работ, где проводится сравнение результатов испытаний кольцевых образцов на растяжение с другими видами испытаний, показано [21], что влияние сил трения не вносит значительных ошибок в определение пределов прочности и текучести по диаграмме напряжение – деформация.

Нами зафиксировано, что накопление поврежденности, связанное с наводороживанием поверхностей нагрева в процессе эксплуатации, приводит к значительному снижению предела прочности. При высоких концентрациях водорода (трубы № 1) его значение в 2,5 и 3,6 раза ниже по сравнению с продольными образцами, вырезанными вблизи и с противоположной разрушению сторон этой трубы соответственно. Одновременно наблюдается двойственный характер разрушения на изломах продольных образцов. Этот результат не согласуется с известными данными по водородному охрупчиванию, полученными при испытаниях искусственно насыщенных водородом образцов. С учетом того, что скин-эффект при искусственном насыщении водородом стальных образцов также приводит к двойственному характеру разрушения [38], различия могут быть вызваны значительной неравномерностью распределения концентрации водорода внутри стенки труб, которая требует дальнейшего исследования.

Выводы

Экранные котельные трубы исследовали с помощью стандартных испытаний на прочность и пластичность, микроскопических исследований структуры металла и фрактографических исследований образцов, испытаний кольцевых образцов и путем оценки распределения концентрации водорода в стенках труб. В работе использовали образцы труб, треснувших в процессе длительной эксплуатации, и трубы в состоянии поставки. Металлографию поверхности изломов проводили после разрушения образцов.

Установлено, что стандартные испытания образцов, вырезанных по оси труб, не позволяют выявить анизотропное накопление индуцированной водородом поврежденности в стенках труб.

Результаты испытаний на растяжение кольцевых образцов хорошо коррелируют с объемным распределением концентрации растворенного водорода и показывают индуцированное водородом кратное снижение прочности труб с огневой стороны в процессе эксплуатации. Несмотря на то, что для точных количественных измерений параметров металла с помощью таких испытаний требуются дополнительные исследования, можно констатировать, что испытания кольцевых образцов на растяжение необходимо внести в список стандартных, поскольку для деталей котлов они дают более достоверную информацию, чем имеющийся набор стандартных испытаний. Такие дополнительные испытания позволяют надежно прогнозировать остаточный ресурс труб.

Впервые определены концентрации водорода в реальных экранных котельных трубах, подвергнутых длительной эксплуатации.

Установлено, что описанные в научной литературе общепризнанные механизмы водородного охрупчивания сталей и индуцированного водородом размягчения сталей не работают в этом случае, так как при непосредственно измеренных больших концентрациях водорода (10 млн^{-1}) и относительно небольших его концентрациях ($0,5 \text{ млн}^{-1}$) на изломах образцов наблюдаются площадки и хрупкого, и вязкого разрушений. Получены хорошие корреляции между величиной локальной концентрации водорода и деградацией механических характеристик металла в этой локальной области.

Результаты работы свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований образцов труб после длительных сроков реальной эксплуатации в составе котлов и, возможно, пересмотра теорий и моделей водородной хрупкости, полученных, как правило, при исследовании металлических образцов, искусственно насыщенных водородом.

Финансирование

Работа выполнена в рамках НИОКР для Акционерного общества «Территориальная генерирующая компания № 11» (АО «ТГК-11») по договору № 01.123.720.23.

Благодарности

Авторы выражают признательность персоналу АО «ТГК-11» и лично его генеральному директору Владиславу Иосифовичу Полочанскому за оказанную помощь при проведении данного исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Kolachev B. A.** Hydrogen embrittlement of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 216 p. [in Russian].
2. **Djukic M. B., Zeravic V. S., Bakic G. M., et al.** Hydrogen damage of steels: a case study and hydrogen embrittlement model / *Engineering Failure Analysis*. 2015. N 58. P. 485 – 498. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2015.05.017
3. **Bahr D. F., Overman N. R., San Marchi C. W., et al.** Orientation specific mechanical assessment of hydrogen precharged stainless steels using nanoindentation. Effects of hydrogen on materials / *Proceedings of the 2008 international hydrogen conference, September 7 – 10 2008, Jackson Lake Lodge, Grand Teton National Park, Wyoming, USA.* — Ohio: ASM International. 2009. P. 85 – 179.
4. **Zhao J., Ding H., Zhao W., et al.** Influence of hydrogenation on microstructures and microhardness of Ti6Al4V alloy / *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. Vol. 18. N 3. P. 506 – 511. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60089-8
5. **Godioia W., Kuromotoa N. K., Guimarães B. S., et al.** Effect of the hydrogen outgassing time on the hardness of austenitic stainless steels welds / *Material Science and Engineering: A*. 2023. Vol. 354. N 1 – 2. P. 251 – 256.
6. **Kim Y. S., Kim D. W., Kim S. S., et al.** Effects of hydrogen diffusion on the mechanical properties of austenite 316L steel at ambient temperature / *Materials Transactions*. 2011. Vol. 52. N 3. P. 507 – 513. DOI: 10.2320/matertrans.M2010273
7. **Matvienko Yu. G.** Models and criteria of fracture mechanics. — Moscow: Fizmatlit, 2006. — 328 p. [in Russian].
8. **Merson D. L., Polyanskii A. M., Polyanskii V. A., et al.** Correlation of the mechanic parameters of steel 35G2 with hydrogen content and parameters of acoustic emission / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2008. Vol. 74. N 2. P. 57 – 60 [in Russian].
9. **Polyanskiy V. A., Belyaev A. K., Polyanskiy A. M., et al.** Hydrogen embrittlement as a surface phenomenon in deformed metals / *Physical Mesomechanics*. 2022. Vol. 25. N 3. P. 27 – 37 [in Russian].
10. **Miroshnichenko B. I.** The role of a stressed state in the formation of stress-corrosion flaws in pipelines / *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2008. Vol. 44. N 6. P. 42 – 51 [in Russian].
11. **Gumerov K. M., Silyvestrov S. A., Bagmanov R. R.** Physical model of pipeline stress corrosion / *Probl. Sbora Podgotovki Transp. Nefti Nefteprod.* 2015. N 4. P. 82 – 95 [in Russian].
12. **Albakasov A. I., Klimov M. I.** On the issue of standardization of slot-like discontinuities in structures with hydrogen-containing media / *Vestn. Orenburg. Gos. Univ.* 2006. N 9. P. 328 – 334 [in Russian].
13. **Pronin A. N., Okrepilov M. V., Ginyak E. B., et al.** Modern metrology of physical and chemical measurements. — Moscow: ООО «Izdatel'stvo TRIUMF», 2022. — 561 p. [in Russian]. DOI: 10.32986/978-5-94472-103-7-25-07-2022
14. **Yoon S. H., Kim C. G., Cho W. M.** Measurement of tensile properties using filament wound ring specimens / *Journal of reinforced plastics and composites*. 1997. Vol. 16. N 9. P. 810 – 824. DOI: 10.1177/073168449701600903
15. **Nindiyasari F., Pierick P. T., Boomstra D., et al.** Ring tensile test of reference zircaloy cladding tube as a proof of principle for hotcell setup / *TopFuel-2018 Conf., Prague, Czech Republic*. 2018. — 9 p.
16. **Khalfallah A., Ktari Z., Leitao C., et al.** New mandrel design for ring hoop tensile testing / *Experimental Techniques*. 2021. Vol. 45. N 3. P. 1 – 19. DOI: 10.1007/s40799-021-00462-4
17. **Samal M. K., Balakrishnan K. S., Parashar J., et al.** Investigation of deformation behavior of ring-tensile specimens machined from pressure tubes of Indian PHWR / *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2014. Vol. 67. N 2. P. 167 – 176. DOI: 10.1007/s12666-013-0314-2
18. **Kim S. K., Bang J. G., Kim D. H., et al.** Mechanical property evaluation of high burn-up nuclear fuel cladding using the ring tensile test / *Metals and Materials International*. 2009. Vol. 15. N 4. P. 547 – 553. DOI: 10.1007/s12540-009-0547-0
19. **Nagase F., Sugiyama T., Fuketa T.** Optimized ring tensile test method and hydrogen effect on mechanical properties of zircaloy cladding in hoop direction / *Journal of nuclear science and technology*. 2009. Vol. 46. N 6. P. 545 – 552. DOI: 10.3327/jnst.46.545
20. **Travica M., Mitrovic N. Petrovic A., et al.** Experimental evaluation of hoop stress-strain state of 3D-printed pipe ring tensile specimens / *Metals*. 2022. Vol. 12. N 10. P. 1 – 11. DOI: 10.3390/met12101560
21. **Saikaly W. E., Bailey W. D., Collins L. E.** Comparison of ring expansion vs flat tensile testing for determining linepipe yield strength / *International Pipeline Conference. American Society of Mechanical Engineers*. 1996. Vol. 1. P. 209 – 213.
22. **Mosin A. M., Evseev M. V., Portnykh I. A., et al.** Changes in the physical and mechanical properties of fuel rod claddings made of EK164 and ChS68 steels after operation in the BN-600

- reactor for four micro-companies / *Izv. Vuzov. Yader. Énerget.* 2011. N 1. P. 224 – 230 [in Russian].
23. **Travica M., Mitrovic N., Petrovic A., et al.** Experimental strain measurements on ring tensile specimens made of S235JRH steel pipe / *Procedia Structural Integrity.* 2023. Vol. 48. N 7. P. 280 – 287. DOI: 10.1016/j.prostr.2023.07.131
 24. **Laterreur V., Ruel J., Auger F. A., et al.** Comparison of the direct burst pressure and the ring tensile test methods for mechanical characterization of tissue-engineered vascular substitutes / *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.* 2014. Vol. 34. P. 253 – 263. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2014.02.017
 25. **Frolov A. S., Fedotov I. V., Gurovich B. A.** Evaluation of the true-strength characteristics for isotropic materials using ring tensile test / *Nuclear Engineering and Technology.* 2021. Vol. 53. N 7. P. 2323 – 2333. DOI: 10.1016/j.net.2021.01.033
 26. **Gurovich B. A., Frolov A. S., Fedotov I. V.** Improved evaluation of ring tensile test ductility applied to neutron irradiated 42XNM tubes in the temperature range of 500 – 1100°C / *Nuclear Engineering and Technology.* 2020. Vol. 52. N 6. P. 1213 – 1221. DOI: 10.1016/j.net.2019.11.019
 27. **Kostyukhina A. V.** Mechanical properties and deformation behavior of fuel cladding materials of power reactors based on the results of tensile tests of ring samples. Candidate's thesis. — Moscow, 2020. — 145 p. [in Russian].
 28. **Kwon D. I., Asaro R. J.** Hydrogen-assisted ductile fracture in spheroidized 1518 steel / *Acta Metallurgica Et Materialia.* 1990. Vol. 38(8). P. 1595 – 1606. DOI: 10.1016/0956-7151(90)90127-3
 29. **Depraetere R., Waele W. D., Cauwels M., et al.** Single edge notched tension testing for assessing hydrogen embrittlement: a numerical study of test parameter influences / *The 8th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering ECCOMAS Congress 2022, 5 – 9 June 2022, Oslo, Norway.* P. 1 – 12. DOI: 10.23967/eccomas.2022.255
 30. **Asadipoor M., Kadkhodapour J., Pourkamali A., et al.** Experimental and numerical investigation of hydrogen embrittlement effect on microdamage evolution of advanced high-strength dual-phase steel / *Metals and Materials International,* 2021. Vol. 27. P. 2276 – 2291. DOI: 10.1007/s12540-020-00681-1
 31. **Wasim M., Djukic M. B., Ngo T. D.** Influence of hydrogen-enhanced plasticity and decohesion mechanism of hydrogen embrittlement on the fracture resistance of steel / *Engineering Failure Analysis.* 2021. Vol. 123. P. 105 – 312. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105312
 32. **Merson E. D.** Study of the mechanism of destruction and the nature of acoustic emission during hydrogen embrittlement of low-carbon steel. Candidate's thesis. — Tolyatti, 2016. — 161 p. [in Russian].
 33. **Sinyuk V. S., Pokhodnya I. K., Paltsevich A. P., et al.** Experimental study of the mechanism of hydrogen embrittlement of metals with a bcc lattice / *Automatic Welding.* 2012. N 5. P. 12 – 16 [in Russian].
 34. **Duportail M., Oudriss A., Savall C., et al.** On the implication of mobile hydrogen content on the surface reactivity of an austenitic stainless steel / *Electrochimica Acta.* 2022. Vol. 403. N 26. P. 139684: 1 – 13. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139684
 35. **Cauwels M., Claeys L., Depover T., et al.** The hydrogen embrittlement sensitivity of duplex stainless steel with different phase fractions evaluated by in-situ mechanical testing / *Frattura ed Integrità Strutturale.* 2020. Vol. 14. N 51. P. 449 – 458. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.51.33
 36. **Polyanskiy V. A., Alekseeva E., Belyaev A. K., et al.** Phenomenon of skin effect in metals due to hydrogen absorption / *Continuum mechanics and thermodynamics.* 2019. Vol. 31. N 1 – 2. P. 1961 – 1975. DOI: 10.1007/s00161-019-00839-2
 37. **Ktari Z., Leitao C., Prates P. A., et al.** Mechanical design of ring tensile specimen via surrogate modelling for inverse material parameter identification / *Mechanics of Materials.* 2021. Vol. 153. P. 103673: 1 – 16. DOI: 10.1016/j.mechmat.2020.103673
 38. **Polyanskiy V. A., Belyaev A. K., Sedova Yu. S., et al.** Meso-effect of the dual mechanism of hydrogen-induced cracking / *Physical Mesomechanics.* 2022. Vol. 25. N 3. P. 98 – 112 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-66-74>

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО МЕТОДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ ER308LSI, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АДДИТИВНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

© Александр Анатольевич Хлыбов*, Дмитрий Александрович Рябов, Александр Александрович Соловьев

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Россия, 603155, г. Нижний Новгород, Нижегородская обл., ул. Минина, д. 24; *e-mail: hlybov_52@mail.ru

Статья поступила 29 августа 2023 г. Поступила после доработки 18 сентября 2023 г. Принята к публикации 29 сентября 2023 г.

В современной промышленности высокими темпами внедряются аддитивные технологии (АТ), используемые для изготовления материалов и изделий. Значительный интерес представляет технология электродугового выращивания (Wire Arc Additive Manufacturing — WAAM), что обусловлено относительно малой стоимостью оборудования и наплавляемого материала, а также достаточным уровнем знания сварочных процессов. Выращивание металлических слоев и изготовление объемных деталей различной геометрической формы в данном случае осуществляется за счет наплавления проволоки. Среди наплавляемых материалов для трехмерной печати широкое распространение получили хромоникелевые стали. С учетом специфики сложных структурных и формообразующих процессов при реализации WAAM возникает необходимость в дополнительных исследованиях структуры и свойств получаемых материалов. Поэтому цель данной работы — применение современных неразрушающих методов контроля структурной деградации в процессе одноосного растяжения стали ER308LSI, полученной методом электродугового аддитивного выращивания. Проведены металлографические и магнитные исследования, а также выполнен анализ изменения микротвердости в процессе деформирования образцов, вырезанных вдоль и поперек напечатанных слоев. Проанализированы особенности этапов деградации структуры в процессе одноосного растяжения и соответствующее поведение магнитных параметров материала. Установлено, что одноосное растяжение образцов, изготовленных методом WAAM, приводит к образованию большого количества структурных дефектов в виде деформационных полос, несплошностей и микротрещин, появление которых сопровождается значительными изменениями предела текучести, микротвердости и коэрцитивной силы H_c . По полученным значениям H_c введен параметр магнитной анизотропии ($A_{\text{магн}}$), который отражает характер изменения коэрцитивной силы в образцах, вырезанных как вдоль, так и поперек направления наплавки. Однако характер таких изменений для продольно и поперечно (относительно наплавленных слоев) вырезанных образцов различен. Результаты работы могут быть применены в задачах диагностики деформированного состояния изделий, полученных по технологии WAAM.

Ключевые слова: деформирование; аддитивные технологии; WAAM; прочность; сталь ER308LSI; коэрцитивная сила; магнитный контроль.

APPLICATION OF THE MAGNETIC METHOD TO CONTROL THE DEFORMED STATE OF ER308LSI STEEL SAMPLES OBTAINED BY ADDITIVE GROWING

© Alexander A. Khlybov*, Dmitry A. Ryabov, Alexander A. Solovyov

R. E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, 24, ul. Minina, Nizhny Novgorod, 603155, Russia; *e-mail: hlybov_52@mail.ru

Received August 29, 2023. Revised September 18, 2023. Accepted September 29, 2023.

Additive technologies (AT) used for the manufacture of materials and products are being introduced precipitately in modern industry. The technology of electric arc cultivation (Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)) is of considerable interest due to a relatively low cost of the equipment and surfaced materials, as well as due to an essential level of understanding welding processes. The cultivation of metal layers and

the manufacture of volumetric parts of various geometric shapes in this case is carried out by welding wire. Chromium-nickel steels are widely used as surfaced materials for three-dimensional printing with metals. However, given the specifics of complex structural and formative processes in the implementation of WAAM, there is a need for additional studies of the structure and properties of the materials obtained. The goal of this study is to apply modern non-destructive methods of structural degradation control in the process of uniaxial stretching of ER308LSI steel obtained by the WAAM electric arc additive cultivation method. At the same time, metallographic and magnetic studies were carried out, along with the analysis of changes in microhardness during deformation of samples cut along and across the printed layers. The features of the stages of structure degradation upon uniaxial stretching and the behavior of magnetic parameters of the material were analyzed. It is shown that uniaxial stretching of WAAM-made samples leads to the formation of a large number of structural defects in the form of deformation bands, discontinuities and microcracks, the appearance of which is accompanied by a significant change in the yield strength, microhardness and in the values of coercive force H_c . Based on the obtained H_c values, a parameter of the magnetic anisotropy (A_{mag}), which reflects the nature of the change in the coercive force in samples cut both along and across the direction of surfacing was introduced. However, the character of these changes for longitudinally and transversely (relative to the deposited layers) cut samples is different. The results obtained can be used in diagnosing the deformed state of WAAM products.

Keywords: deformation; additive technologies; WAAM; strength; ER308LSI steel; coercive force; magnetic control.

Введение

В современной промышленности высокими темпами внедряются аддитивные технологии (АТ), используемые для изготовления материалов и изделий [1 – 3]. Среди существующих вариантов АТ значительный интерес представляет электродуговое выращивание (WAAM-метод). Это объясняется тем, что WAAM является относительно простой технологией и позволяет оперативно изготавливать новые детали и восстанавливать изношенные компоненты конструкций [2, 3]. Выращивание металлических слоев и изготовление объемных деталей различной геометрической формы осуществляется за счет наплавления проволоки [2 – 4]. Помимо оперативности 3D-печати электродуговой наплавкой и мобильности используемого оборудования, несомненным достоинством данного метода является повышенный коэффициент использования материала (КИМ) по сравнению с классическими методами получения изделий (литейное производство, обработка резанием, сварка, обработка давлением, механическая обработка) [5, 6].

Аустенитные и аустенитно-ферритные хромоникелевые стали широко применяются в машиностроении, энергетике, авиационно-космической, химической промышленности и других сферах человеческой деятельности. Данные стали обладают уникальным комплексом физико-механических свойств: способностью сохранять высокую прочность при низких и высоких температурах, стойкостью во многих агрессивных средах, повышенным сопротивлением ударным нагрузкам [7 – 10]. Однако при упругопластическом деформировании микроструктура хромоникелевых сталей непрерывно меняется, что приводит к ухудшению механических свойств материала (повышению пределов текучести и прочности, снижению пластичности). Более ин-

тенсивно эти процессы наблюдаются в зонах концентрации напряжений [7 – 11]. Имеющиеся в литературе данные в основном основаны на результатах исследований образцов, полученных по традиционным технологиям [7 – 9]. Исходя из вышесказанного, изучение полученных по технологии WAAM образцов, а также контроль их физико-механических свойств и структурной деградации при деформировании представляют особый интерес.

Известно, что одним из наиболее чувствительных неразрушающих методов оценки деформированного состояния металлических материалов, в том числе аустенитных сталей, является магнитный метод [12]. Зависимость магнитных свойств металлов (в частности, коэрцитивной силы H_c) от степени деформации материала показана в ряде работ [13 – 16] и признана надежным и информативным методом контроля состояния материала.

Таким образом, цель данной работы — исследование деградации структуры и изменения физико-механических свойств образцов из стали ER308LSI, полученных методом WAAM, в процессе одноосного деформирования с применением магнитных методов контроля.

Материалы и методика исследований

В качестве материала для исследования выбрана хромоникелевая аустенитно-ферритная сталь ER308LSI. Заготовки для образцов получали на специальном стенде для 3D-печати электродуговой наплавкой на станке с ЧПУ (рис. 1) в среде защитного газа ($\text{Ar} + \text{CO}_2$) [4]. Размеры заготовки (напечатанной стенки) — $100 \times 100 \times 10$ мм. Химический состав исследуемого сплава приведен в табл. 1.

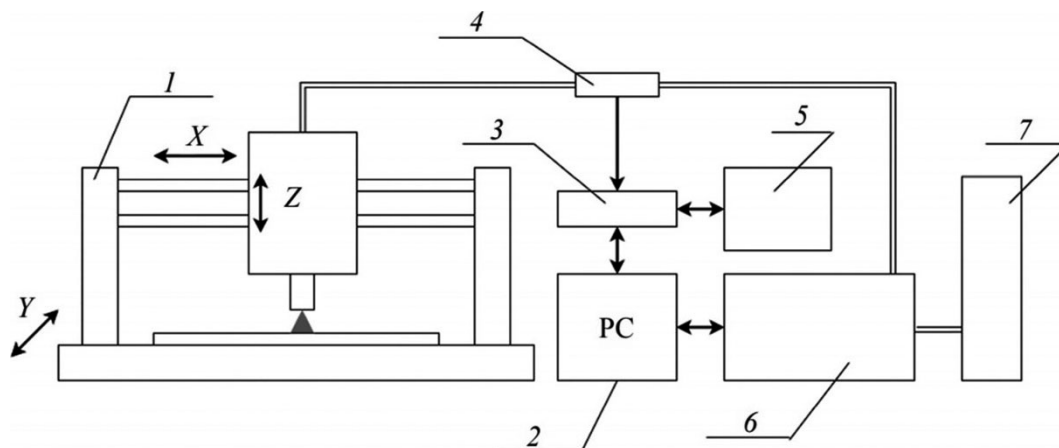


Рис. 1. Схема экспериментального стенда WAAM на базе станка с ЧПУ: 1 — трехкоординатный станок с ЧПУ портального типа; 2 — ПК; 3 — АЦП/ЦАП; 4 — датчики силы тока и напряжения; 5 — система ЧПУ; 6 — сварочный полуавтомат; 7 — баллоны с защитным газом

Fig. 1. WAAM experimental bench based on a CNC machine: 1 — 3-coordinate CNC gantry type machine; 2 — PC; 3 — ADC/DAC; 4 — current and voltage sensors; 5 — CNC system; 6 — semi-automatic welding machine; 7 — cylinders with protective gas

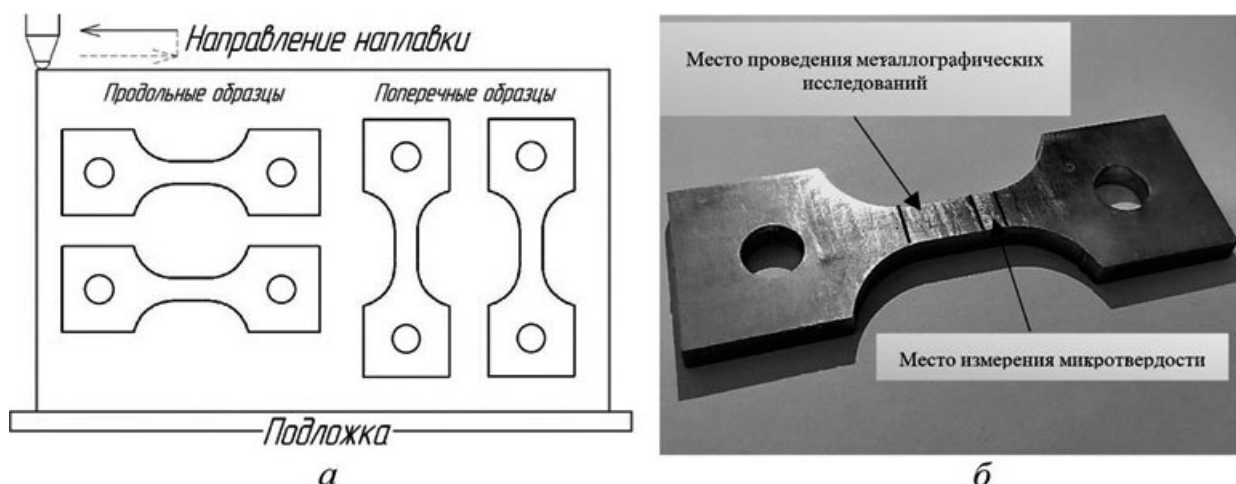


Рис. 2. Схема вырезки образцов из наплавленной стенки (а) и их внешний вид с исследуемыми зонами (б)

Fig. 2. The scheme of cutting samples from the deposited wall (а) and their appearance including the studied zones (б)

Для оценки влияния направления наплавки на свойства стали ER308LSI из полученной заготовки (выращенной стенки) вырезали пропорциональные плоские образцы с сечением 8×5 мм для испытаний на растяжение (ГОСТ 1497–84) вдоль и поперек направления наплавки. Растяжение образцов проводили на разрывной машине УМЭ-10ТМ, оборудованной цифровыми интеллектуальными датчиками силы и перемещения от ZETLAB, при скорости нагружения

5 мм/мин и температуре $T = 20$ °С. Схема вырезки и внешний вид образцов с указанием исследуемых зон представлены на рис. 2.

Испытание исследуемых образцов из стали ER308LSI проводили в несколько этапов, включающих в себя растяжение образца до заданного значения деформации. На каждом этапе деформирования исследовали микроструктуру (в зоне контроля) образцов, измеряли их микротвердость, истинное напряжение течения, а также

Таблица 1. Химический состав исследуемой стали, % масс.

Table 1. Chemical composition of the steel under study, wt.%

Материал	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Cu	Fe
ER308LSI	0,03	0,7 – 1,0	1,0 – 2,5	9,5 – 11,0	0,0 – 3,0	0,03	19,0 – 20,0	<0,8	<0,8	Ост.

проводили магнитный контроль. Последний этап деформирования заканчивался в точке относительного равномерного удлинения (δ_p).

На каждом этапе деформирования определяли истинное напряжение течения

$$S_T = P_T/F_i, \quad (1)$$

где P_T — нагрузка, при которой заканчивается упругая область на диаграмме растяжения; F_i — площадь поперечного сечения рабочей зоны на текущем этапе деформирования. Геометрию рабочей части контролировали после каждого этапа нагружения.

Для определения величины коэрцитивной силы H_c использовали магнитный анализатор МА-412ММ. База для измерений, соответствующая расстоянию между контактными площадками, — 30 мм. Измерения проводили не менее пяти раз с точной геометрической привязкой к исследуемой зоне.

По полученным значениям коэрцитивной силы в точках с равнозначным значением потери пластичности в виде δ_i/δ_p для образцов из двух взаимно перпендикулярных изучаемых направлений определяли степень магнитной анизотропии [17]

$$A_{\text{магн}} = (H_{c\perp} - H_{c\parallel}) / (H_{c\perp} + H_{c\parallel}),$$

где $H_{c\perp}$ и $H_{c\parallel}$ — значения коэрцитивной силы в образцах, вырезанных перпендикулярно и вдоль направления наплавки слоев.

В качестве информативного параметра структурной деградации использовали также микротвердость, которую измеряли на микротвердометре ИТВ-1-АМ при нагрузке 1 кгс. Затем проводили статистическую обработку полученных значений по 10 точкам в зоне контроля.

Металлографический анализ образцов выполняли по стандартной схеме: шлифовка, полировка и последующее электролитическое травление в 10 %-ном растворе щавелевой кислоты по режиму: 5 В, 2 А в течение 75 с. Изображения микроструктур после каждого этапа деформирования получали с применением оптического металлографического микроскопа KEYENCE VHX-1000.

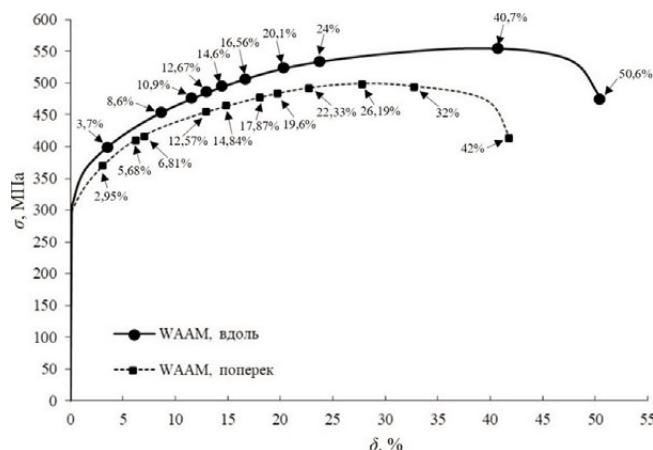


Рис. 3. Диаграммы растяжения образцов, изготовленных по технологии WAAM и вырезанных в двух взаимно перпендикулярных направлениях

Fig. 3. Stretching diagrams of samples manufactured by WAAM technology and cut in two mutually perpendicular directions

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведена диаграмма растяжения образцов, вырезанных в двух взаимно перпендикулярных направлениях из полученной методом WAAM заготовки. По результатам анализа кривых растяжения определяли значения прочностных и пластических характеристик исследуемого материала (табл. 2). Из них следует, что образцы, вырезанные вдоль направления наплавки, обладают большей прочностью и пластичностью, чем поперечные. Это можно объяснить наличием в поперечном образце большого количества переходных структурных зон, направленных перпендикулярно действию нагрузки (рис. 4). Такие зоны обладают меньшей пластичностью, что связано с высокими внутренними напряжениями, структурной неоднородностью, наличием шлаковых включений.

Далее исследовали образцы в процессе их нагружения до разрушения. Для этого образцы деформировали в несколько этапов до точки начала спада нагрузки на диаграмме растяжения (δ_p). Каждый этап растяжения соответствовал увеличению степени деформации на $\sim 2,5$ %. При достижении заданной деформации нагрузку сбрасывали до нуля, образец вынимали из машины для проведения измерений.

Таблица 2. Механические свойства стали ER308LSI, полученной методом WAAM

Table 2. Mechanical properties of ER308LSI steel obtained by WAAM method

Направление вырезки	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_p , %
Вдоль	50,6	310	555	40,7
Поперек	42	301	498	26,19

Для контроля деградации структуры при деформировании образцов из стали ER308LSI получали микроstructures материала из рабочих частей продольных и поперечных образцов (рис. 5, 6).

Анализ представленных микроstructures после растяжения показал, что уже на начальных этапах деформирования наблюдается интенсивное деформационное двойникование (рис. 7). Дальнейшее увеличение степени деформирования приводит к значительному повышению плотности дислокаций, о чем говорит возрастание предела текучести и твердости исследуемой

стали (рис. 8, 9), обширному механическому двойникованию и образованию сдвиговых полос. Образцы, полученные путем 3D-печати и вырезанные в продольном направлении относительно наплавки, имеют большее значение истинного напряжения течения (S_T) и деформируются на большую величину (δ), чем образцы, вырезанные поперек направления наплавки.

Анализ рис. 9 показывает, что микротвердость HV образцов из стали ER308LSI, вырезанных как в продольном, так и в поперечном направлениях, увеличивается линейно в зависимости от степени упрочнения стали.

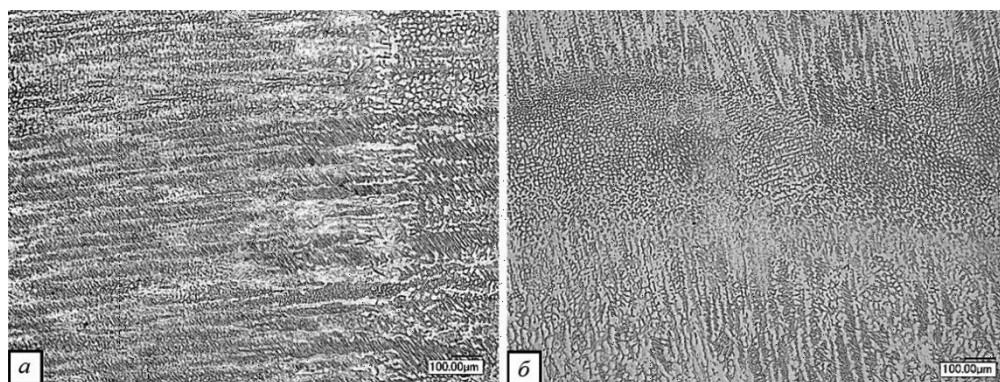


Рис. 4. Микроstructure образцов стали ER308LSI, полученных методом WAAM, которые вырезаны вдоль (а) и поперек (б) направлений наплавки

Fig. 4. Microstructure of ER308LSI steel samples obtained by the WAAM method, which were cut along (a) and across (b) the direction of surfacing

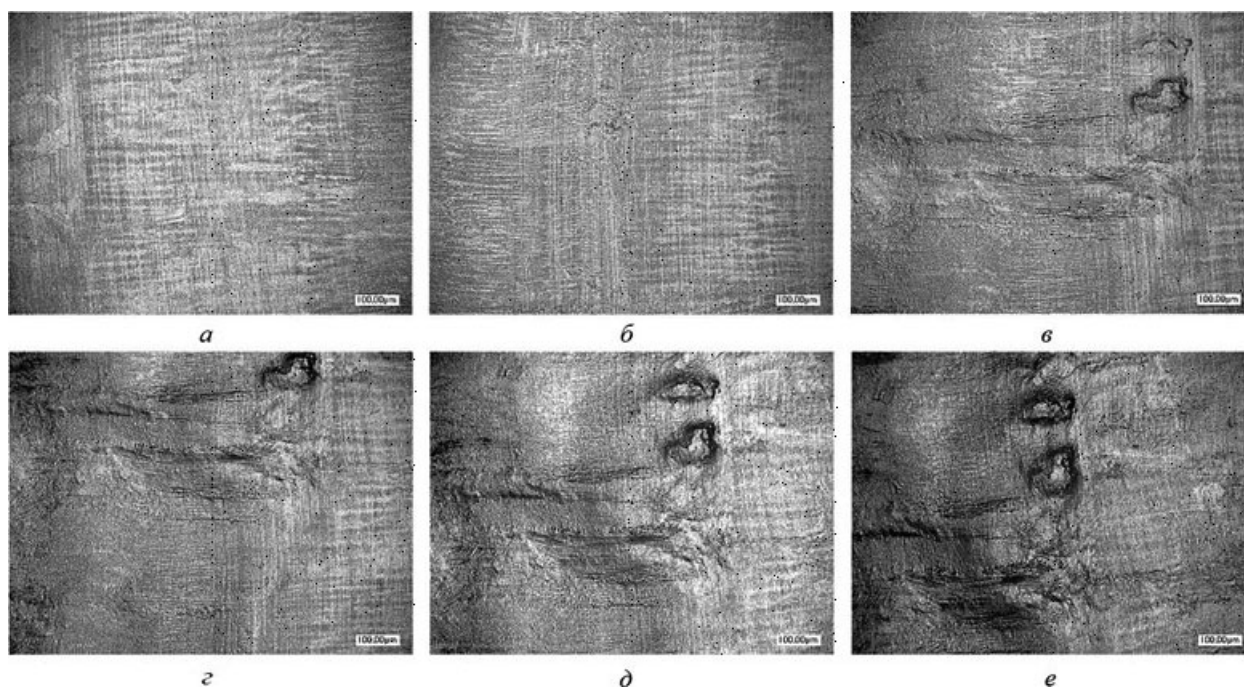


Рис. 5. Микроstructure продольного образца из стали ER308LSI (WAAM) при одноосном растяжении: а — относительное удлинение 0 %; б — 7,1 %; в — 10,9 %; г — 16,56 %; д — 24 %; е — 40,7 %

Fig. 5. Structural changes of the longitudinal sample made of steel ER308LSI (WAAM) under uniaxial tension: a — elongation 0%; b — elongation 7.1%; c — elongation 10.9%; d — elongation 16.56%; e — elongation 24%; f — elongation 40.7%

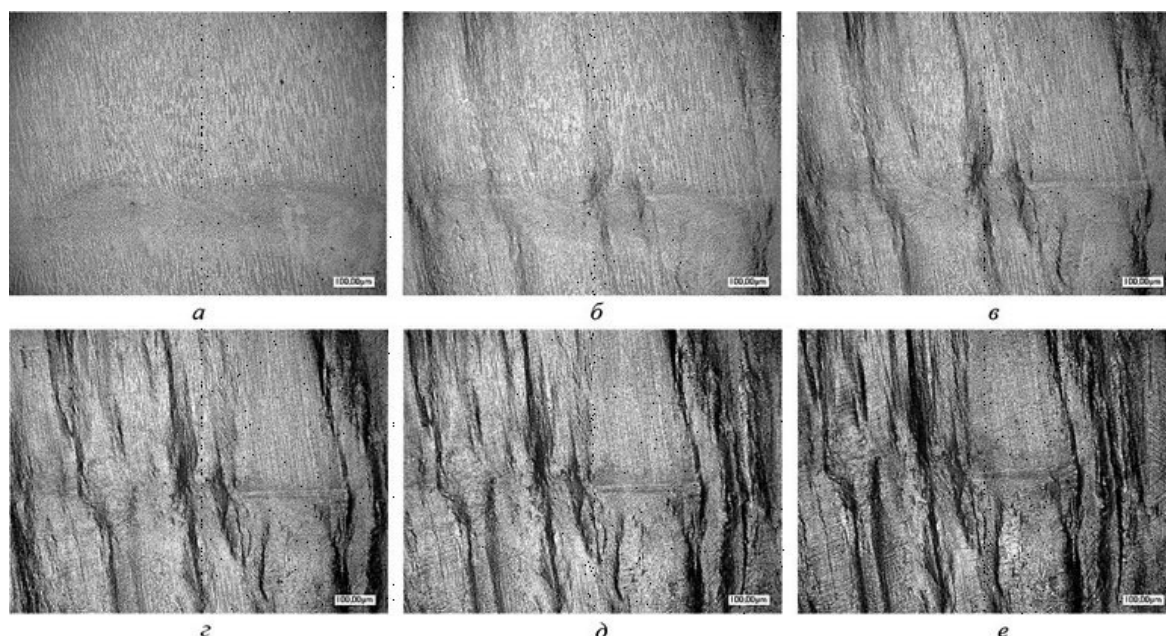


Рис. 6. Микроструктура поперечно вырезанного образца из стали ER308LSI в процессе поэтапного растяжения: *a* — относительное удлинение 0 %; *б* — 5,68 %; *в* — 10,83 %; *г* — 17,87 %; *д* — 22,33 %; *е* — 32 %

Fig. 6. Structural changes of the cross-cut sample made of ER308LSI steel in the process of gradual stretching: *a* — elongation 0%; *b* — elongation 5.68%; *c* — elongation 10.83%; *d* — elongation 17.87%; *e* — elongation 22.33%; *f* — elongation 32%

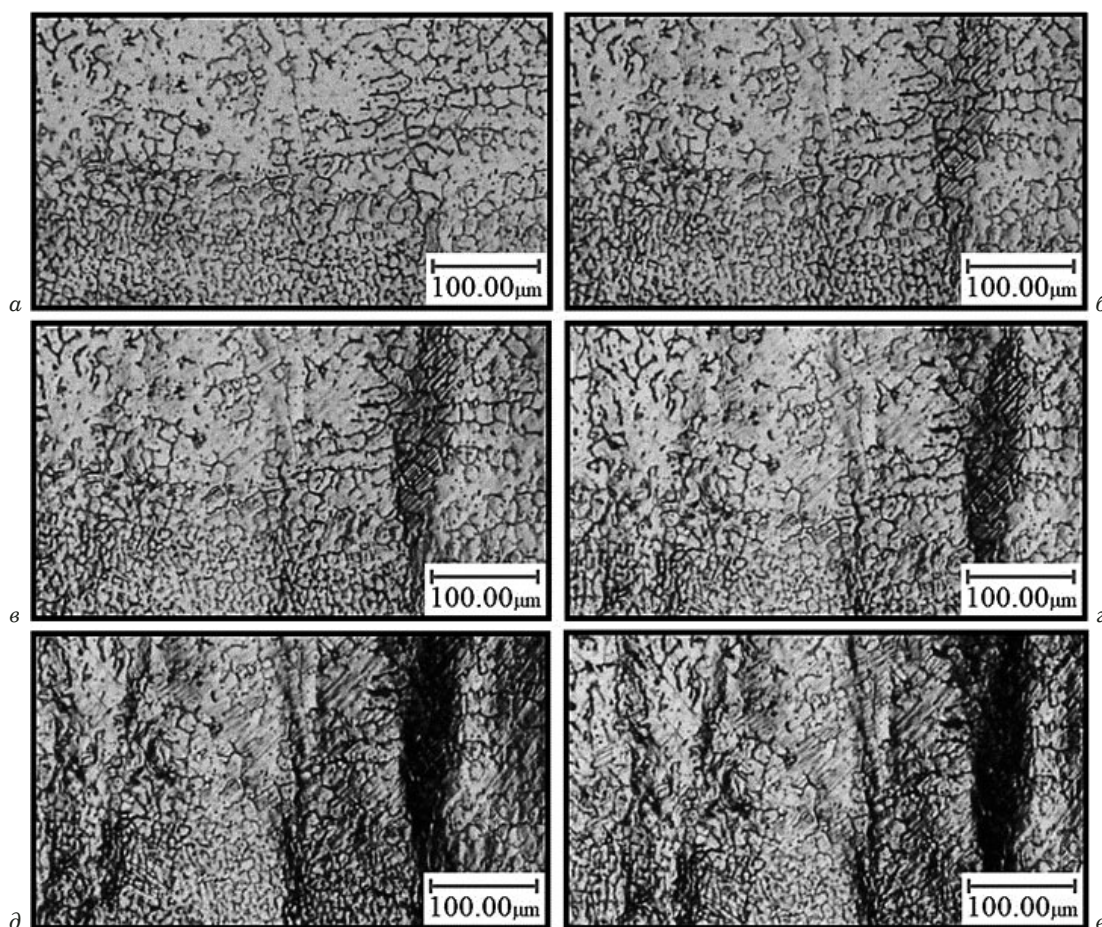


Рис. 7. Дефекты микроструктуры поперечно вырезанного образца из стали ER308LSI ($\times 200$): *a* — относительное удлинение 0 %; *б* — 2,95 %; *в* — 5,68 %; *г* — 6,81 %; *д* — 12,57 %; *е* — 14,84 %

Fig. 7. Structural changes of the longitudinal sample made of steel ER308LSI (WAAM) under uniaxial tension: *a* — elongation 0%; *b* — elongation 2.95%; *c* — elongation 5.68%; *d* — elongation 6.81%; *e* — elongation 12.57%; *f* — elongation 14.84%

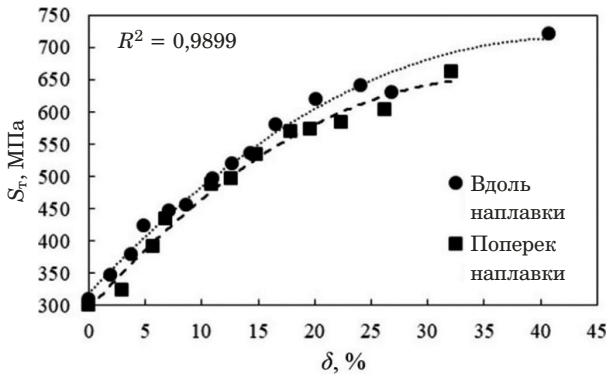


Рис. 8. Зависимость истинного напряжения течения S_T при растяжении от относительного удлинения δ

Fig. 8. Dependence of the true flow stress S_T under tension on the relative elongation δ

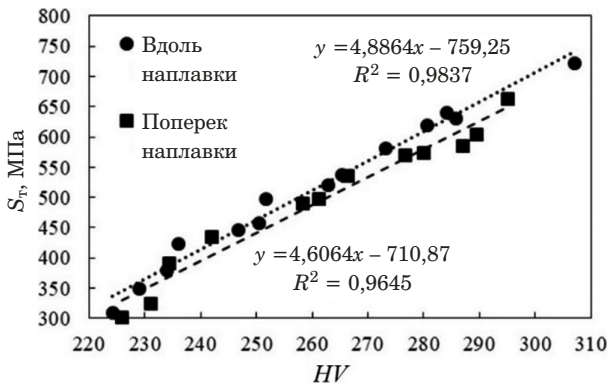


Рис. 9. Взаимосвязь между истинным напряжением течения и микротвердостью деформированных образцов

Fig. 9. The relationship between the true flow stress and the microhardness of deformed samples

Рассмотрим влияние пластической деформации при одноосном растяжении на значения коэрцитивной силы (H_c) образцов из стали ER308LSI, вырезанных вдоль и поперек направления наплавки (рис. 10). Коэрцитивная сила исследуемых образцов по мере увеличения деформации сначала возрастает, а затем уменьшается. Такое ее изменение можно объяснить ростом внутренних дефектов и остаточных напряжений в деформированных образцах.

Возрастание значений коэрцитивной силы H_c характеризуется затруднением протекания процесса намагничивания и перемагничивания. Причины ее возрастания — повышение степени искаженности кристаллической решетки при поэтапном растяжении, а также явление наклепа, сопровождающегося увеличением плотности дефектов с более высокими значениями критических полей взаимодействия доменных границ с дефектами структуры сплава [19]. Однако при степенях деформации свыше 10 % для образца, вырезанного поперек направления наплавки, и

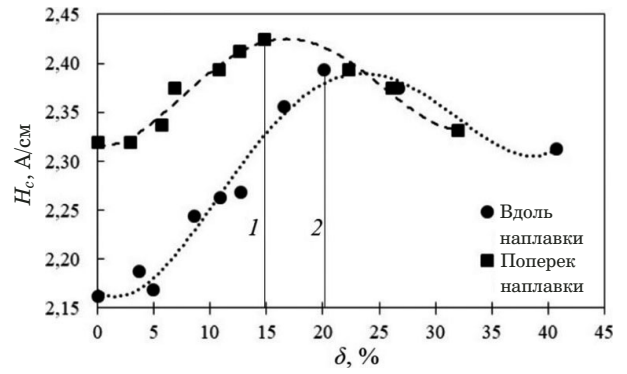


Рис. 10. Зависимость коэрцитивной силы от деформации для образцов из стали ER308LSI, вырезанных вдоль и поперек направления наплавки: 1 — точка, соответствующая деформации 14,84 %, при которой происходит изменение коэрцитивной силы поперечно вырезанного образца; 2 — точка, соответствующая деформации 20,10 %, при которой происходит изменение коэрцитивной силы продольно вырезанного образца

Fig. 10. Dependence of coercive force of ER308LSI steel samples cut along and across the direction of surfacing: 1 — a line corresponding to a deformation of 14.84%, at which there is a change in the coercive force of a transversely cut sample; 2 — a line corresponding to a deformation of 20.10%, at which there is a change in the coercive force of a longitudinally cut sample

свыше 20 % для образца, вырезанного вдоль направления наплавки, происходит снижение коэрцитивной силы H_c . Возможно, это связано с образованием в объеме материала систем макротрещин, которые приводят к разрушению образцов и, следовательно, уменьшению H_c .

На рис. 11 представлена зависимость магнитной анизотропии $A_{\text{магн}}$ от относительной потери пластичности (δ_i/δ_p) в стали ER308LSI при одноосном растяжении. Параметр магнитной анизотропии отражает характер изменения коэрцитивной силы в образцах, вырезанных как вдоль, так и поперек направления наплавки. Анализ полученных данных показывает, что в условиях одноосного напряженного состояния объекта с ростом величины деформации (δ) параметр магнитной анизотропии уменьшается. На начальных этапах деформирования происходит монотонное снижение параметра, что обусловлено накоплением дефектов (увеличением плотности дислокаций, механическим двойникованием и образованием сдвиговых полос). При достижении потери пластичности ($\delta_i/\delta_p \approx 0,3$) наблюдается его резкое снижение. Вероятнее всего, такое поведение параметра магнитной анизотропии связано с образованием систем микротрещин, которые при дальнейшем нагружении образуют системы макротрещин, что влечет за собой снижение коэрцитивной силы, а следовательно, и параметра акустической анизотропии.

Выводы

1. Механические свойства образцов из стали ER308LSI, полученные методом WAAM, различны и существенно зависят от направления приложенной к образцу нагрузки. Установлено, что образцы, у которых при испытаниях направление приложенной нагрузки совпадало с направлением движения сварочной головки при построении заготовки, имеют повышенные значения прочности и пластичности.

2. При одноосном деформировании напечатанных образцов из стали ER308LSI происходит деградация структуры материала, заключающаяся в образовании деформационных полос, бесплошностей и трещин.

3. Контроль магнитных характеристик (H_c и $A_{\text{магн}}$) исследуемого материала показал их высокую чувствительность к структурным изменениям, проходящим в стали ER308LSI при деформировании. Полученные в работе диагностические зависимости могут быть использованы для мониторинга деформированного состояния конструкций, изготовленных из хромоникелевых сталей.

Финансирование

Исследование выполнено по гранту РФФ № 19-19-00332-П «Разработка научно-обоснованных подходов и аппаратно-программных средств мониторинга поврежденности конструкционных материалов на основе подходов искусственного интеллекта для обеспечения безопасной эксплуатации технических объектов в Арктических условиях».

Конфликт интересов

Авторы работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий / *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2 – 6.
2. Жуков В. В., Григоренко Г. М., Шаповалов В. А. Аддитивное производство металлических изделий (обзор) / *Автоматическая сварка*. 2016. № 5 – 6. С. 148 – 153.
3. Alhakeem M. M., Mollamahmutoglu M., Yilmaz O., et al. A deposition strategy for Wire Arc Additive Manufacturing based on temperature variance analysis to minimize overflow and distortion / *Journal of Manufacturing Processes*. 2023. Vol. 85. P. 1208 – 1220. DOI: 10.1016/j.jmapro.2022.11.006
4. Кабалдин Ю. Г., Аносов М. С., Рябов Д. А. и др. Исследование влияния режимов 3D-печати на структуру и хладостойкость стали 08Г2С / *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова*. 2021. Т. 19. № 4. С. 64 – 70. DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-4-64-70
5. Коржик В. Н., Хаскин В. Ю., Ткачук В. И. и др. Трехмерная печать металлических объемных изделий сложной формы на основе сварочных плазменно-дуговых технологий / *Автоматическая сварка*. 2016. № 5 – 6. С. 127 – 134.

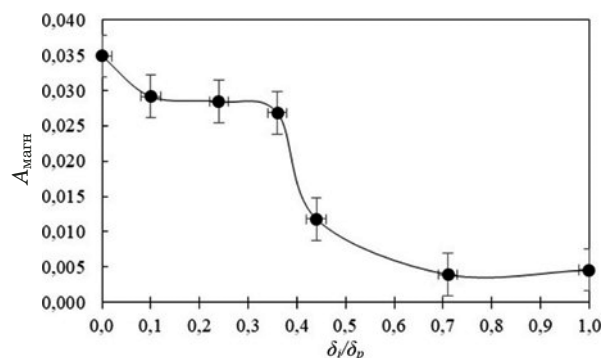


Рис. 11. Зависимость магнитной анизотропии от относительной потери пластичности в стали ER308LSI при одноосном деформировании

Fig. 11. Dependence of the magnetic anisotropy on the relative loss of plasticity in ER308LSI steel during uniaxial deformation

6. Williams S. W., Martina F., Addison A. C., et al. Wire + Arc Additive Manufacturing / *Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32. N 7. P. 641 – 647.
7. Ригмант М. Б., Корх М. К., Давыдов Д. И. и др. Методы выявления мартенсита деформации в аустенитно-ферритных сталях / *Дефектоскопия*. 2015. № 10. С. 28 – 42.
8. Литовченко И. Ю., Тюменцев А. Н., Аккузин С. А. и др. Особенности мартенситных превращений и эволюция метастабильной аустенитной стали в процессе интенсивной пластической деформации кручением под давлением / *Физическая мезомеханика*. 2016. Т. 117. № 8. С. 875 – 884.
9. Меринов П. Е., Мазепа А. Г. Определение мартенсита деформации в сталях аустенитного класса магнитным методом / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1997. Т. 63. № 3. С. 47 – 49.
10. Wasnik D. N., Gopalakrishnan I. K., Yakhmi J. V., et al. Cold rolled texture and microstructure in types 304 and 316L austenitic stainless steel / *ISI International*. 2003. Vol. 43. N 10. P. 1581 – 1589. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1581
11. Shakhova I., Dudko V., Belyakov A., et al. Effects of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel / *Material Science and Engineering*. 2012. Vol. 545. P. 176 – 186. DOI: 10.1016/j.msea.2012.02.101
12. Толмачев И. И. Магнитные методы контроля и диагностики: учебное пособие. — Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — 216 с.
13. Новиков В. Ф., Яценко Т. А., Бахарев М. С. Зависимость коэрцитивной силы малоуглеродистых сталей от одноосных напряжений (часть 1) / *Дефектоскопия*. 2001. № 11. С. 51 – 57.
14. Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Митропольская С. Ю. и др. Изменение магнитных свойств метастабильной аустенитной стали при упругопластическом деформировании / *МяГМ*. 2009. № 9. С. 15 – 21.
15. Deryagin A. I., Zavalishin V. A., Sagaradze V. V., et al. Effect of composition and temperature on the redistribution of alloying elements in Fe-Cr-Ni alloys during cold / *The Physics of Metals and Metallography*. 2008. Vol. 106. N 3. P. 291 – 301. DOI: 10.1134/S0031918X08090093
16. Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Путилова Е. А. Оценка приложенных напряжений при упругопластической деформации одноосным растяжением двухслойного композиционного материала «сталь ст3 — сталь 08X18H10T» магнитными методами / *Дефектоскопия*. 2012. № 8. С. 64 – 76.
17. Агиней Р. В., Теплинский Ю. А., Кузьбожев А. С. и др. Применение магнитного метода для оценки напряженного состояния стальных конструкций / *ВСТГУ*. 2004. № 27. С. 95 – 97.
18. Putilova E. A., Zadvorkin S. M., Gorkunov E. S. Studying the effect of plastic deformation on the mechanical and magne-

tic characteristics of high-strength bimetal materials intended for use in the arctic climate / *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2018. Vol. 6. P. 136 – 148. DOI: 10.17804/2410-9908.2018.6.136-148

19. **Преображенский А. А.** Магнитные материалы и элементы: учеб. для вузов. — М.: Высшая школа, 1976. — 336 с.

REFERENCES

- Kablov E. N.** Present and future of additive technologies / *Met. Evrazii*. 2017. N 1. P. 2 – 6 [in Russian].
- Zhukov V. V., Grigorenko G. M., Shapovalov V. A.** Additive manufacturing of metal products (review) / *Avtom. Svarka*. 2016. N 5 – 6. P. 148 – 153 [in Russian].
- Alhakeem M. M., Mollamahmutoglu M., Yilmaz O., et al.** A deposition strategy for Wire Arc Additive Manufacturing based on temperature variance analysis to minimize overflow and distortion / *Journal of Manufacturing Processes*. 2023. Vol. 85. P. 1208 – 1220. DOI: 10.1016/j.jmapro.2022.11.006
- Kabaldin Yu. G., Anosov M. S., Ryabov D. A., et al.** Investigation of the influence of 3D printing modes on the structure and cold resistance of 08Mn2Si steel / *Vestn. Magnitogorsk. Gos. Tekhn. Univ. im. G. I. Nosova*. 2021. Vol. 19. N 4. P. 64 – 70 [in Russian]. DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-4-64-70
- Korzhih V. N., Khaskin V. Yu., Tkachuk V. I., et al.** Three-dimensional printing of metal volumetric products of complex shape based on welding plasma-arc technologies / *Avtom. Svarka*. 2016. N 5 – 6. P. 127 – 134 [in Russian].
- Williams S. W., Martina F., Addison A. C., et al.** Wire + Arc Additive Manufacturing / *Mater. Sci. Technol*. 2016. Vol. 32. N 7. P. 641 – 647.
- Rigmant M. B., Korkh M. K., Davydov D. I., et al.** Methods for detecting deformation martensite in austenitic-ferritic steels / *Defektoskopiya*. 2015. N 10. P. 28 – 42 [in Russian].
- Litovchenko I. Yu., Tyumentsev A. N., Akkuzin S. A., et al.** Features of martensitic transformations and evolution of metastable austenitic steel in the process of intensive plastic deformation by torsion under pressure / *Fiz. Mezomekh*. 2016. Vol. 117. N 8. P. 875 – 884 [in Russian].
- Merinov P. E., Mazepa A. G.** Determination of deformation martensite in austenitic class steels by magnetic method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater*. 1997. Vol. 63. N 3. P. 47 – 49 [in Russian].
- Wasnik D. N., Gopalakrishnan I. K., Yakhmi J. V., et al.** Cold rolled texture and microstructure in types 304 and 316L austenitic stainless steel / *ISIJ International*. 2003. Vol. 43. N 10. P. 1581 – 1589. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1581
- Shakhova I., Dudko V., Belyakov A., et al.** Effects of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel / *Material Science and Engineering*. 2012. Vol. 545. P. 176 – 186. DOI: 10.1016/j.msea.2012.02.101
- Tolmachev I. I.** Magnetic methods of control and diagnostics: textbook. — Tomsk: Izd. TPU, 2008. — 216 p. [in Russian].
- Novikov V. F., Yatsenko T. A., Bakharev M. S.** Dependence of coercive force of low-carbon steels on uniaxial stresses (part 1) / *Defektoskopiya*. 2001. N 11. P. 51 – 57 [in Russian].
- Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., Mitropolskaya S. Yu.** Changing the magnetic properties of metastable austenitic steel under elastic-plastic deformation / *MiTOM*. 2009. N 9. P. 15 – 21 [in Russian].
- Deryagin A. I., Zavalishin V. A., Sagaradze V. V., et al.** Effect of composition and temperature on the redistribution of alloying elements in Fe-Cr-Ni alloys during cold / *The Physics of Metals and Metallography*. 2008. Vol. 106. N 3. P. 291 – 301. DOI: 10.1134/S0031918X08090093
- Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., Putilova E. A.** Evaluation of applied stresses during elastic-plastic deformation by uniaxial stretching of a two-layer composite material “steel St3 – steel 08Cr18Ni10Ti” by magnetic methods / *Defektoskopiya*. 2012. N 8. P. 64 – 76 [in Russian].
- Aginei R. V., Teplinskii Yu. A., Kuz’bozhev A. S., et al.** Application of the magnetic method for assessing the stress state of steel structures / *VSGTU*. 2004. N 27. P. 95 – 97 [in Russian].
- Putilova E. A., Zadvorkin S. M., Gorkunov E. S.** Studying the effect of plastic deformation on the mechanical and magnetic characteristics of high-strength bimetal materials intended for use in the arctic climate / *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2018. Vol. 6. P. 136 – 148. DOI: 10.17804/2410-9908.2018.6.136-148
- Преображенский А. А.** Magnetic materials and elements: textbook for universities. — Moscow: Vysshaya shkola, 1976. — 336 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-4-75-82>

МЕТОД РАСШИРЕНИЯ ЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА ГЕНЕРАТОРОВ ЗВУКА ДЛЯ ПРОЧНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

© Андрей Яковлевич Стерлин*, Евгений Александрович Сурков, Иван Сергеевич Иванушкин

Центральный Аэрогидродинамический институт, Россия, 140180, г. Жуковский, Московская область, ул. Жуковского, д. 1; *e-mail: andrey.sterlin@tsagi.ru

Статья поступила 6 августа 2023 г. Поступила после доработки 17 октября 2023 г. Принята к публикации 30 октября 2023 г.

При определении ресурса современных летательных аппаратов необходимо учитывать воздействие на конструкцию интенсивных пульсаций звукового давления — шума, создаваемого работой двигателей, турбулентности воздушной среды, изменения режимов полета и т.д. Поэтому в наземных условиях в специальных реверберационных камерах проводят испытания на акустическую прочность и усталость. В процессе проведения этих испытаний следует создать определенную спектральную плотность звукового давления, воздействующего на исследуемую конструкцию согласно утвержденным нормам. Для получения необходимого силового воздействия на конструкцию используют три типа звуковых генераторов — низкочастотные, среднечастотные и высокочастотные, каждый из которых должен создавать сигналы с требуемой спектральной плотностью и постоянной амплитудой шумового воздействия в своем диапазоне частот. В настоящее время ведется разработка высокочастотного генератора звука в диапазоне частот 600 – 2000 Гц. Цель данной работы — конструктивное совершенствование подвижного элемента клапанного узла в целях увеличения электромагнитной силы, движущей затвор клапанного узла модулятора потока газа, минимизации электромагнитных сил сопротивления движению, а также уменьшения массы подвижного элемента. Увеличение электромагнитной движущей силы достигнуто за счет применения двух электромагнитных движителей. В работе предложены конструктивные изменения, которые позволили снизить электромагнитные силы сопротивления (силы Лоренца, силы Фуко), а также уменьшить массу подвижной части клапанного узла (затвора). Данная задача решена посредством перфорации затвора в тех его частях, которые находятся в зазорах магнитопроводов электромагнитных движителей.

Ключевые слова: генератор звука; электропневматический преобразователь; модулятор; клапанный узел; акустическая усталость; звуковое давление; реверберационная камера; спектральная плотность.

METHOD FOR EXTENDING THE FREQUENCY RANGE OF SOUND GENERATORS FOR STRENGTH ACOUSTIC TESTS

© Andrey Ya. Sterlin*, Evgenij A. Surkov, Ivan S. Ivanushkin

Central Aerohydrodynamic Institute; 1, Zhukovskogo ul., Zhukovskij, Moscow oblast', 140180, Russia; *e-mail: andrey.sterlin@tsagi.ru

Received August 6, 2023. Revised October 17, 2023. Accepted October 30, 2023.

When determining the service life of modern aircraft, it is necessary to take into account the impact of intense pulsations of sound pressure (the noise created by the operation of engines, air turbulence, changes in flight regimes), etc. on the aircraft structure. Therefore, in ground conditions, acoustic strength and fatigue tests are carried out in special reverberation chambers. During these tests it is necessary to provide a certain spectral density of the sound pressure affecting the structure under study according to the approved standards. Three types of sound generators are used to obtain the desired force impact on the structure: low-frequency, medium-frequency and high-frequency, which must create signals with the required spectral density and constant amplitude of the noise impact each in its frequency range. Nowadays, a high-frequency sound generator operating in the frequency range of 600 – 2000 Hz is being developed. The goal of the study is to modify and improve the moving element of the valve assembly to increase the electromagnetic force driving the valve gate of the valve assembly of a gas flow modulator; minimize the electromagnetic forces hindering movement, and to reduce the mass of the moving element. An increase in electromagnetic driving force is achieved using two electromagnetic thrusters. The proposed modifications reduce hindering electromagnetic forces (Lawrence forces, Foucault forces), and decrease the mass of

a movable part of the valve assembly (gate). The goal is achieved by perforating the gate in those parts that are located in magnetic gaps of electromagnetic propulsion.

Keywords: sound generator; electropneumatic converter; modulator; valve assembly; acoustic fatigue; acoustic pressure; reverberation chamber; spectral density.

Введение

Акустические испытания предназначены для определения прочностных и усталостных характеристик различных конструктивных элементов и приборов авиационно-космической техники [1, 2]. В зависимости от испытываемых образцов акустические нагрузки проводят в одном из трех частотных диапазонов звука (шума): низкочастотном — 20 – 150 Гц; среднечастотном — 150 – 600 Гц; высокочастотном — 600 – 2000 Гц [3].

В 80 – 90-х годах прошлого века в СССР был разработан ряд низкочастотных и среднечастотных генераторов звука [4 – 7], с использованием которых испытан космический аппарат «Буран». В качестве высокочастотного генератора звука применяли генератор ЕРТ-200 фирмы LING (США) [8 – 11]. Отечественных высокочастотных генераторов в СССР не было.

Российские реверберационные камеры оснащены отечественными среднечастотными генераторами звука. Для высокочастотных акустических испытаний применяют иностранные генераторы США фирмы LING и Франции фирмы S.E.R.E.M.E. [12].

В настоящее время в Центральном аэродинамическом институте (ЦАГИ) имени профессора Н. Е. Жуковского ведется разработка высокочастотного генератора звука [13 – 17]. Основное внимание уделено повышению его быстродействия посредством увеличения электромагнитной силы, движущий затвор клапанного узла



Рис. 1. Модулятор электропневматического преобразователя WAS-3000

Fig. 1. Modulator of an electropneumatic converter WAS-3000

модулятора потока газа, а также уменьшению массы затвора и минимизации сил сопротивления, препятствующих его движению [18, 19].

Цель работы — внесение конструктивных изменений подвижного элемента клапанного узла в целях увеличения быстродействия генератора звука.

Основным элементом звукового генератора, определяющим его мощность и частотные характеристики, является модулирующий клапан. Наиболее эффективной представляется конструкция высокочастотного модулирующего клапана, состоящая из двух концентрически-расположенных и вставленных друг в друга с малым зазором полых цилиндров (подвижного и неподвижного), изготовленных из легких сплавов и имеющих одинаковые щели для прохода рабочего газа (рис. 1). Щели расположены перпендикулярно оси цилиндров таким образом, чтобы при одном из положений подвижного цилиндра относительно неподвижного они полностью совпали, т.е. клапан будет открыт. При движении подвижного цилиндра щели начинают перекрываться до полного закрытия. За исходное выбрано такое положение клапана, при котором щели наполовину приоткрыты. В этом случае снижаются энергетические затраты на осуществление возвратно-поступательного движения клапана от открытого до закрытого состояния. Изменение пропускной способности клапанного узла по случайному закону приводит к колебанию потока газа, что порождает звуковой шум.

Рабочий газ под давлением поступает в клапаный узел из форкамеры (рис. 2). Промодулированный клапаном поток отводится через выходную трубу и рупор в испытательную камеру. Форкамера звукового генератора является ресивером, сглаживающим скачки давления, возникающие в результате работы клапанного узла.

Для приведения в движение подвижного цилиндра модулирующих клапанов высоко- и среднечастотных генераторов используют кондуктивный и индуктивный типы электромагнитных приводов, которые могут создавать переменное магнитное поле высокой частоты.

При индуктивном способе катушка возбуждения находится на неподвижной части статора клапанного узла и создает в рабочем зазоре магнитопровода переменное магнитное поле, в котором располагается часть подвижного цилиндра, представляющего собой короткозамкнутый элек-

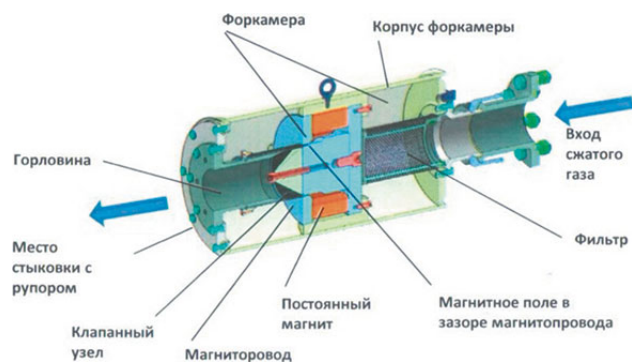


Рис. 2. Электропневматический преобразователь WAS-3000

Fig. 2. Electropneumatic converter WAS-3000

тропроводный виток. При подаче переменного тока в катушку возбуждения в короткозамкнутом витке подвижного цилиндра индуцируется переменный ток. Взаимодействие поля, создаваемого этим током, с магнитным потоком в зазоре магнитопровода приводит к возвратно-поступательному движению подвижного цилиндра — затвора клапанного узла модулятора.

Достоинство индуктивного способа — подвижный элемент не связан проводами с источником тока возбуждения, недостаток — в магнитном поле находится только один короткозамкнутый виток, на котором индуцируется ток, необходимый для движения затвора. Для достижения высокой частоты его перемещения требуется большой ток, что приводит к перегреву как затвора, так и самой катушки возбуждения. Чтобы уменьшить нагрев, необходимо разрабатывать дополнительные технические средства охлаждения, например, водяные, что существенно усложнит конструкцию генератора.

При кондуктивном способе катушка возбуждения располагается на подвижном цилиндре и состоит из большого количества витков, поэтому для получения большой движущей силы необходим значительно меньший ток, чем при индуктивном способе. В этом заключается большое преимущество кондуктивного способа. Недостаток его состоит в том, что катушка наматывается на подвижный элемент, увеличивает его массу и требует электрическую проводную связь с неподвижной частью модулятора. Однако большой выигрыш в движущей силе и уменьшении тока возбуждения делает кондуктивный способ предпочтительным.

Тем не менее для повышения частоты колебаний все-таки следует увеличить ток возбуждения, что приводит к росту температуры модулятора. На рис. 3 представлены зависимости тока возбуждения и температуры обмотки возбуждения генератора WAS-3000 от частоты перемеще-

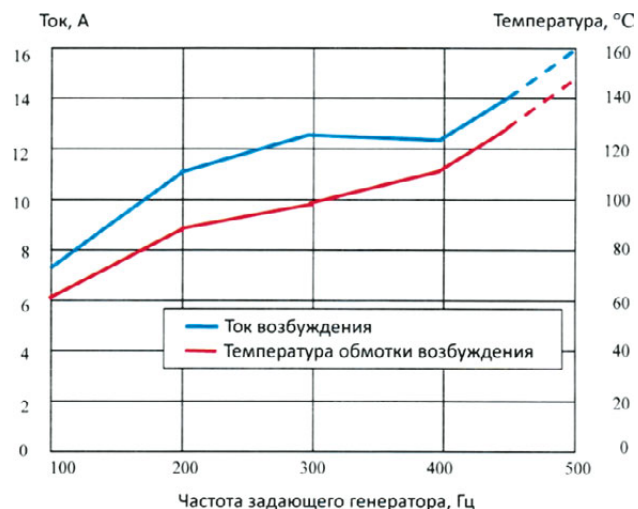


Рис. 3. Зависимость тока возбуждения и температуры модулятора от частоты при постоянной амплитуде колебаний

Fig. 3. Frequency dependence of the excitation current and modulator temperature at a constant oscillation amplitude

ния подвижной части клапанного узла (затвора) при постоянной амплитуде колебания.

Метод повышения частоты перемещений затвора генератора звука

Обмотка возбуждения и часть подвижного цилиндра (основа), на которую она намотана, движутся в магнитном поле зазора магнитопровода модулятора. В основе и самой обмотке возбуждения индуцируются токи Лоренца и токи Фуко, создающие сопротивление движению подвижного цилиндра. При допустимом токе возбуждения и выбранной максимальной движущей силе изменение параметров обмотки возбуждения невозможно, но выполнимо изменение конструкции основы, на которой она располагается. Рассмотрим конструкцию подвижного элемента, приведенного на рис. 4 (обмотки возбуждения, располагаемые по краям цилиндра, не показаны).

Подвижный элемент (полый цилиндр) имеет две группы щелей. Одна группа щелей перпендикулярна оси, проходящей по центру цилиндра. Эти щели при перемещении подвижного цилиндра во взаимодействии с щелями неподвижного цилиндра модулируют газовый поток. Другая группа щелей, параллельная оси подвижного цилиндра (см. рис. 4), находится по его краям на основе, на которую наматывается обмотка возбуждения, т.е. на той части цилиндра, которая перемещается в магнитном зазоре магнитопровода электромагнитного движителя. Перфорация этих участников подвижного цилиндра в разы уменьшила силы Лоренца и силы Фуко, которые препятствуют его движению, и на десятки процентов снизила массу цилиндра.

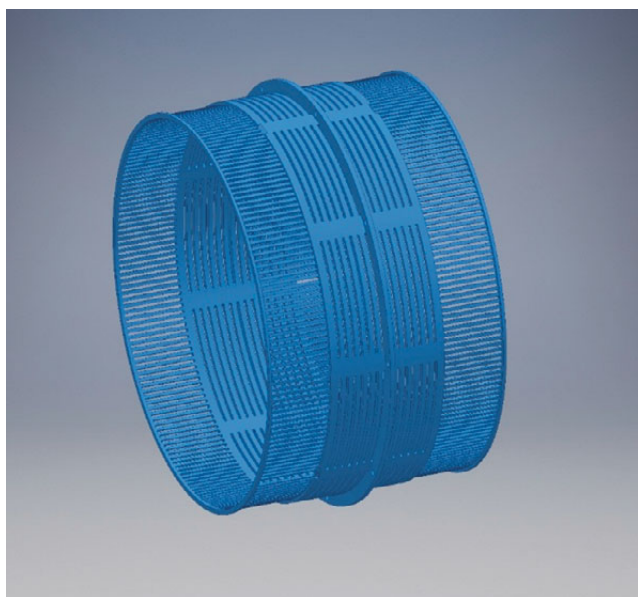


Рис. 4. Внешний вид подвижного цилиндра клапанного узла

Fig. 4. Appearance of the movable cylinder of a valve assembly

Перед определением эффекта от указанной перфорации был проведен прочностной расчет основы, на которой она выполнена.

Расчет на прочность подвижной части модулятора

Цель расчета — нахождение оптимальных размеров прорезей и перемычек в основе подвижного цилиндра в месте расположения обмоток возбуждения, т.е. определение минимальной ширины перемычек и их количества, обеспечивающих необходимую прочность.

Расчет вариантов подвижной части клапанного узла модулятора (ПЧМ) проводили методом конечных элементов. Определяли напряжения и деформации под действием усилия 200 кгс. Влияние витков обмотки на жесткость конструкции ПЧМ не учитывалось. Материал изделия — алюминиевый сплав АК4-1 (допускаемые напряжения $[\sigma] = 150$ МПа). Расчет проводили на фрагменте подвижного цилиндра.

Вариант первый. При расчетах нижними связями называли перемычки, образовавшиеся после перфорации основы, на которой размещается обмотка возбуждения, верхними связями — перемычки, образовавшиеся при изготовлении щелевого клапанного узла. Количество нижних связей — 36, верхних — 18. Скругления отсутствуют. Ширина отверстий — 5 мм, ширина нижних связей — 5 мм, ширина верхних связей — 4 мм. Усилие направлено вниз. Общий вид модели, распределения напряжений и перемещений показаны на рис. 5.

Максимальные напряжения $\sigma_{\max} = 92,65$ МПа, запас прочности по временному сопротивлению — 4,1.

Вариант второй. Исследовали модель с увеличенным количеством вертикальных связей. Количество нижних связей — 72, верхних — 18. Скругления имеются. Ширина отверстий — 3,5 мм; ширина нижних связей — 1,5 мм, верхних — 4 мм. Усилие направлено вниз. Общий вид модели, напряжения и перемещения показаны на рис. 6.

Максимальные напряжения $\sigma_{\max} = 65,84$ МПа, запас прочности по временному сопротивлению — 5,8. При этом масса подвижного цилиндра снизилась на 32,5 %.

Расчет собственных частот исходной модели

На рис. 7 для наглядности в гипертрофированном виде показаны формы собственных колебаний конструкции подвижной части модулятора (ПЧМ) и соответствующие значения частот. При наладке следует избегать продолжительной работы изделия на данных режимах.

Все рассмотренные варианты подвижной части модулятора с точки зрения их прочности могут быть использованы при создании демонстратора высокочастотного генератора звука. Оптимальный вариант ее конструкции следует выбрать после экспериментального исследования макетного образца на базе ПЧМ генератора ГЗ-3000.

Обсуждение результатов

Перфорация подвижного цилиндра в местах (основах), где располагаются обмотки возбуждения, входящие в кольцевые зазоры магнитопроводов модулятора, в разы снижает силы Лоренца и Фуко, препятствующие движению. Минимальная ширина перемычек между щелями при перфорации должна быть ограничена только условиями прочности подвижного цилиндра. В опытном образце ширина щели составляет 3,5 мм, а ширина перемычек — 1,5 мм, т.е. суммарная площадь всех перемычек равняется 33 % от площади неперфорированных основ. Следовательно, магнитный поток, равный произведению индукции на площадь, ею пронизываемую, сократится в три раза, снизится и ЭДС. Кроме того, в силу увеличения электрического сопротивления основ на 10 % уменьшается индуцируемый в них ток. В результате снижения магнитного потока и индуцируемого тока сила Лоренца, препятствующая движению цилиндра, уменьшается более чем в три раза.

Вихревые токи Фуко зависят от площади, пронизываемой переменным магнитным пото-

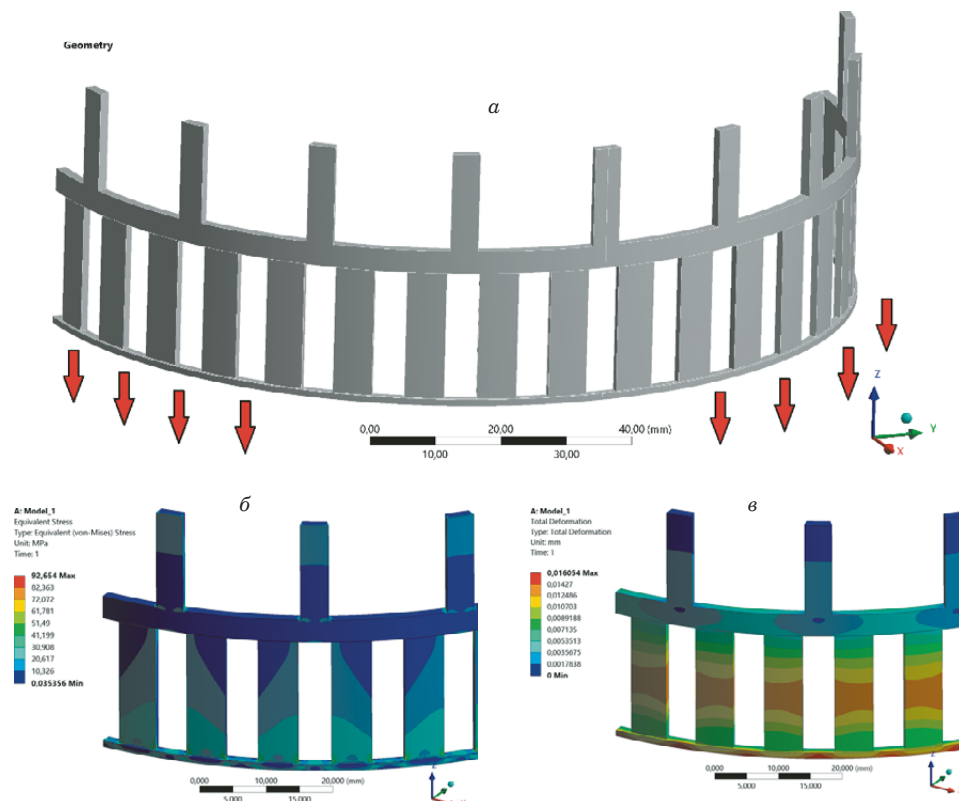


Рис. 5. Общий вид исходной модели (а), эквивалентные напряжения (МПа) (б) и суммарные перемещения (мм) (в)
Fig. 5. General view of the original model (a), equivalent stresses (MPa) (b), total displacements (mm) (c)

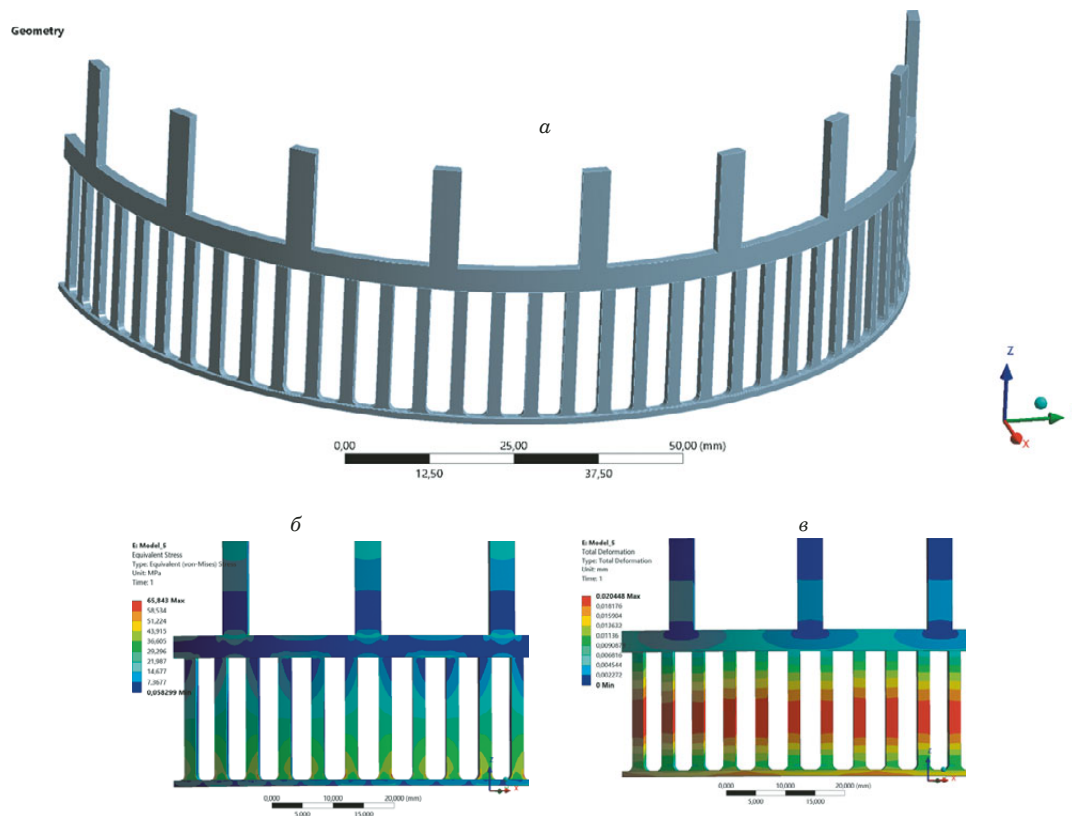


Рис. 6. Общий вид модели с увеличенным количеством связей (а), эквивалентные напряжения (МПа) (б) и суммарные перемещения (мм) (в)
Fig. 6. General view of the model with increased number of links (a), equivalent stresses (MPa) (b), total displacements (mm) (c)

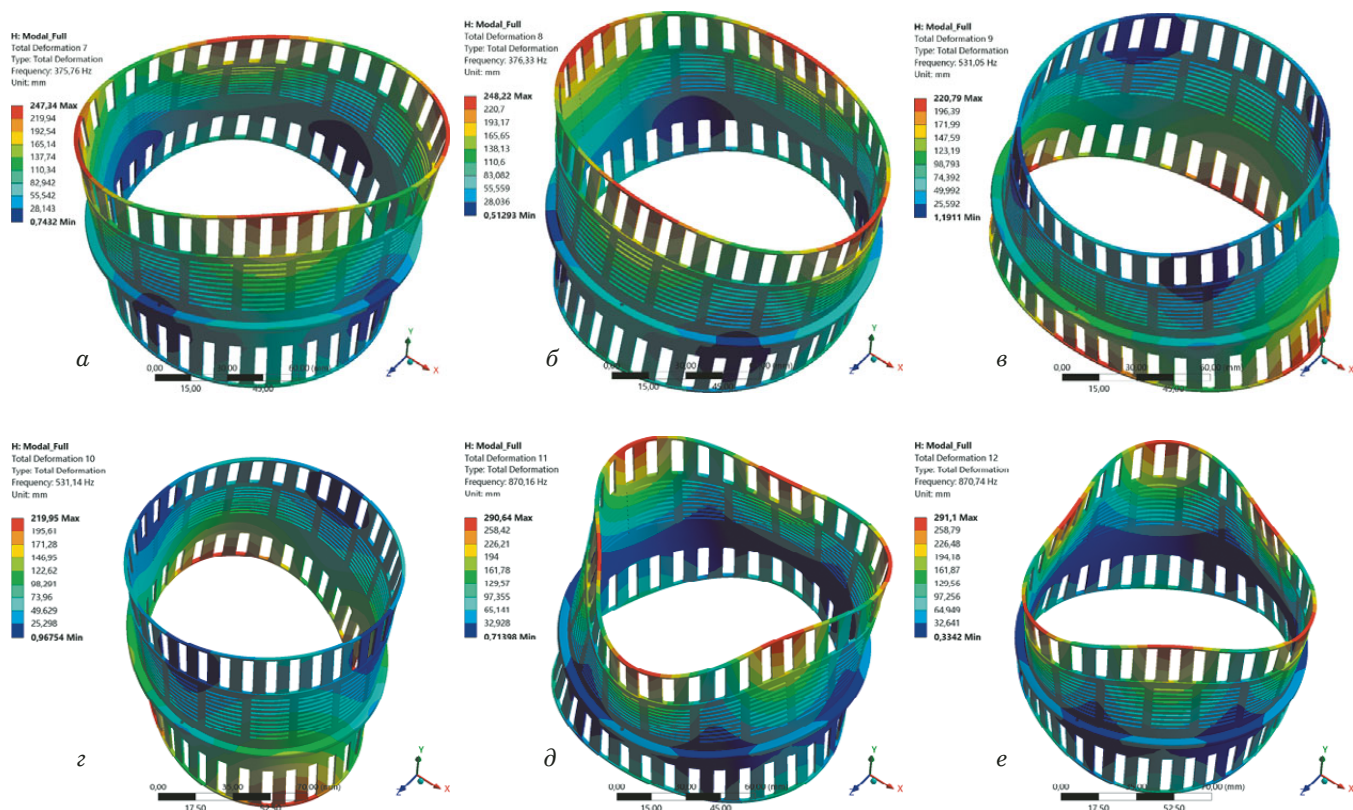


Рис. 7. Результаты расчета собственных частот исходной модели: а — 1-я (375,76 Гц); б — 2-я (376,33 Гц); в — 3-я (531,05 Гц); г — 4-я (531,14 Гц); д — 5-я (870,16 Гц); е — 6-я (870,74 Гц)

Fig. 7. Strength calculations for natural frequencies of the original model: а — the 1st (375.76 Hz); б — the 2nd (376.33 Hz); в — the 3rd (531.05 Hz); д — the 4th (531.14 Hz); е — the 5th (870.16 Hz); ф — the 6th (870.74 Hz)

ком. При ширине перемычек 1,5 мм после перфорации диаметры вихревых токов по сравнению с токами в неперфорированной основе (шириной 20 мм) снижаются в 13 раз, т.е. токи Фуко резко падают. Снижение сил электромагнитного сопротивления подтверждено экспериментально (рис. 8).

Для определения сил сопротивления выбираем режим работы генератора в области резонанса. Из рис. 8 видно, что при неперфорированной основе резонанс на частоте 350 Гц малозаметен. Резонансный пик составляет не более 18,75 % при токе резонанса 6,5 А. При перфорированной основе пик резонанса достигает 75 % при токе резонанса, равном 2 А. С учетом резонансных пиков и резонансных токов в обоих случаях можно, предполагая линейность процессов, сделать вывод, что электромагнитное сопротивление уменьшилось в 13 раз, как и прогнозировалось расчетом.

При штатной работе генератора звука в режиме создания шумовой акустической нагрузки резонансные явления маловероятны. Практически они используются только в процессе испытаний при наладке генератора звука.

Из сказанного следует, что снижение сил сопротивления при перфорации основ, на кото-

рых намотаны катушки возбуждения, должно существенно повысить рабочие частоты генератора звука.

Заключение

Предложен принцип снижения сил электромагнитного сопротивления движению затвора (подвижного цилиндра) клапанного узла высокочастотного генератора звука. Расчетным и экспериментальным путем показано, что силы сопротивления снижаются более чем в 15 раз и появляется возможность повышения частоты колебаний генерируемого потока газа до величины ~1500 Гц.

Финансирование работы

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФАУ «ЦАГИ». 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

1. Николаев В. С., Каурова Н. Ф. Установки для испытаний на акустическую прочность: обзор. — М.: ЦАГИ, БНТИ, 1968. Вып. № 565. — 254 с.
2. Авиационные правила. Часть 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории / Межгосударственный авиационный комитет. — М.: ОАО «Авиаиздат», 2009. — 266 с.
3. Николаев В. С., Каурова Н. Ф. Испытания на акустическую прочность в реверберационных камерах и каналах бегущей волны. Обзор № 610. — М.: Издательский отдел ЦАГИ, 1982. — 183 с.
4. Пат. 2040043. Российская Федерация. МКИ G10K7/00. Генератор звука / Тарчевский Е. П., Миодушевский П. В.; заявитель и патентообладатель ЦАГИ. — № 93027581/10; заявл. 13.05.93; опубл. 20.07.95. Бюл. № 10.
5. А. с. 917193 СССР, МКИ G10K7/06. Устройство для создания акустических волн / Васильев А. В., Ревнивцев В. С., Маслов Е. Н. (СССР). — № 2909113/18-10; заявл. 11.04.80; опубл. 30.03.82. Бюл. № 12.
6. Пат. SU 1651320, МКИ G10K7/06. Электропневматический генератор звука / Обер В. П., Колеников А. И., Патрикеев Л. И., и др.; заявитель и патентообладатель ЦАГИ. — № 4489994/10; заявл. 24.10.88; опубл. 23.05.91. Бюл. № 19.
7. Пат. RU 2040043, МКИ G10K7/06. Генератор звука / Миодушевский П. В., Тарчевский Е. П., заявитель и патентообладатель ЦАГИ. — № 93027581/10; заявл. 13.05.93; опубл. 20.07.95. Бюл. № 10.
8. Hughes W. O., McNelis M. E., Harman A. D., and McNelis A. M. The Development of the Acoustic Design of NASA Glenn Research Center's New Reverberant Acoustic Test Facility / NASA Glenn Research Center. — Cleveland, OH, 2011. — 344 p.
9. Hughes W. O., McNelis M. E., Harman A. D., and McNelis A. M. The Testing Behind the Test Facility: The Acoustic Design of the NASA Glenn Research Center's World-Class Reverberant Acoustic Test Facility. Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, October, 2010. P. 2.
10. Stevens C. L. Measurement of Acoustic Power of High Intensity Sound Sources / J. Environm. Sci. 1976. Vol. 1 – 11. N 1. P. 7 – 74.
11. Spottswood M. S., Eason T. G., Chona R. A structural perspective on the challenges associated with analyzing a reusable hypersonic platform / Rasd 2013. 11 International Conference, 1 – 3 July, 2013, Pisa.
12. <http://www.sereme.com> (дата обращения: 21.04.2023).
13. Галеев А. Г., Захаров Ю. В., Макаров В. П., Родченко В. В. Проектирование испытательных стендов для экспериментальной отработки объектов ракетно-космической техники. — М.: Издательство МАИ, 2014 — 283 с.
14. Пат. 2707587. Российская Федерация. МПК G10K7/06 (2006.01). Способ генерации звука для испытаний конструкций и устройство для его реализации / Стерлин А. Я., Фурман А. В., Ким С. К., Куценко С. А.; заявитель и патентообладатель ЦАГИ. — № 2018142903; заявл. 05.12.2018; опубл. 28.11.2019. Бюл. № 34.
15. Пат. 2696946. Российская Федерация. МПК G10K7/06 (2006.01). Электропневматический генератор звука / Стерлин А. Я., Фурман А. В., Ким С. К., Зверев Н. В., заявитель и патентообладатель ЦАГИ. — № 2018142901; заявл. 05.12.2018, опубл. 07.08.2019. Бюл. № 22.
16. Пат. 2742283. Российская Федерация. МПК G10K7/06 (2006.01). Модулятор потока газа / Стерлин А. Я., Фурман А. В.; заявитель и патентообладатель ЦАГИ. — № 2020120957; заявл. 25.06.2020; опубл. 04.02.2021. Бюл. № 4.
17. Стерлин А. Я., Фурман А. В., Ким С. К., Куценко С. А. Разработка высокочастотного генератора звука для акустических испытаний авиационных конструкций: Модели и методы аэродинамики / Международная школа-семинар. Евпатория, 4 – 11 июня 2019 г. — 148 с.
18. Стерлин А. Я. Принцип построения высокочастотных модуляторов звука для акустических испытаний на прочность и

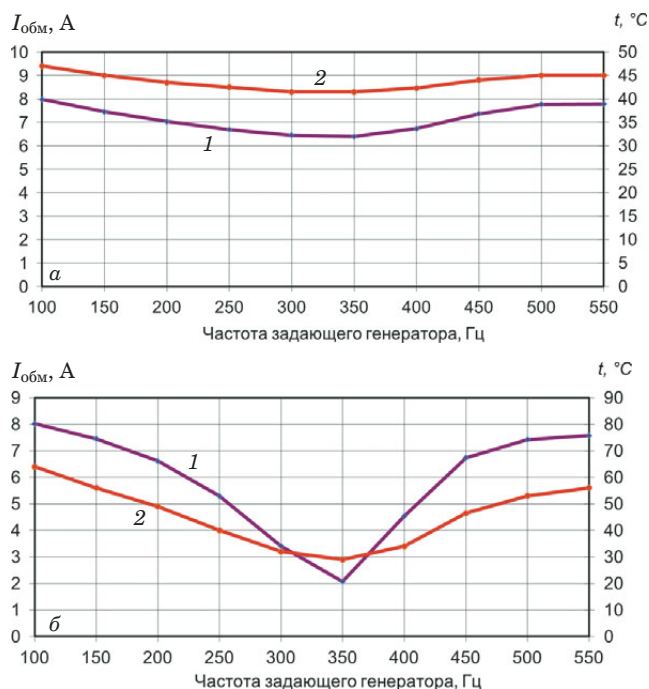


Рис. 8. Графики АЧХ (1) и температуры (2) модулятора без перфорации (а) и с перфорацией (б)

Fig. 8. Graphs of the modulator frequency response (1) and temperature (2) without perforation (a) and with perforation (b)

ресурс летательных аппаратов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 11. С. 60 – 66. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-11-60-66

19. Стерлин А. Я. Метод построения генератора звука для акустических испытаний на прочность механических конструкций / Ученые записки ЦАГИ. 2022. Т. LIII. № 4. С. 62 – 68.

REFERENCES

1. Nikolaev V. S., Kaurova N. F. Installations for acoustic strength tests: a review. — Moscow: TsAGI, 1968. Issue N 565. — 254 p. [in Russian].
2. Aviation rules. Part 25. Airworthiness standards for transport category aircraft / Interstate Aviation Committee. — Moscow: Aviaizdat, 2009. — 266 p. [in Russian].
3. Nikolaev V. S., Kaurova N. F. Acoustic strength tests in reverberation chambers and traveling wave channels: a review. — Moscow: TsAGI, SNTI, 1982. Vol. 610. — 183 p. [in Russian].
4. RF Pat. 2040043, MКИ G10K7/00. Sound generator / Tarchevsky E. P., Miodushevsky P. V.; applicant TsAGI. — N 93027581/10; appl. 13.05.93; publ. 20.07.95 / Byull. Otkryt. Izobret. N 10 [in Russian].
5. Author's certificate 917193 USSR, MКИ G10K7/06. Device for creating acoustic waves / Vasiliev A. V., Revnvtsev V. S., Maslov E. N. (USSR). — N 2909113/18-10; appl. 11.04.80; publ. 30.03.82 / Byull. Otkryt. Izobret. N 12 [in Russian].
6. SU Pat. 1651320, MКИ G10K7/06. Electropneumatic sound generator / Ober V. P., Kolennikov A. I., Patrikeev L. I. [et al.]; applicant TsAGI. — N 4489994/10; appl. 24.10.88; publ. 23.05.91 / Byull. Otkryt. Izobret. N 19 [in Russian].
7. RF Pat. 2040043, MКИ G10K7/06. Sound generator / Miodushevskij P. V., Tarchevskij E. P., applicant TsAGI. — N 93027581/10; appl. 13.05.93; publ. 20.07.95 / Byull. Otkryt. Izobret. N 10 [in Russian].
8. Hughes W. O., McNelis M. E., Harman A. D., and McNelis A. M. The Development of the Acoustic Design of NASA Glenn Research Center's New Reverberant Acoustic Test Facil-

- ity / NASA Glenn Research Center. — Cleveland, OH, 2011. — 344 p.
9. **Hughes W. O., McNelis M. E., Harman A. D., and McNelis A. M.** The Testing Behind the Test Facility: The Acoustic Design of the NASA Glenn Research Center's World-Class Reverberant Acoustic Test Facility. Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, October, 2010. P. 2.
 10. **Stevens C. L.** Measurement of Acoustic Power of High Intensity Sound Sources / J. Environm. Sci. 1976. Vol. 1 – 11. N 1. P. 7 – 74.
 11. **Spottswood M. S., Eason T. G., Chona R.** A structural perspective on the challenges associated with analyzing a reusable hypersonic platform / Rasd 2013. 11 International Conference, 1 – 3 July, 2013, Pisa.
 12. <http://www.sereme.com> (accessed: 21.04.2023).
 13. **Galeev A. G., Zakharov Yu. V., Makarov V. P., Rodchenko V. V.** Design of set-up for testing objects of rocket and space technology. — Moscow: Izd. MAI, 2014. — 283 p. [in Russian].
 14. RF Pat. 2707587, MPK G10K7/06 (2006.01), Sound generation method for testing structures and device for its implementation / Sterlin A. Ya., Furman A. V., Kim S. K., Kutsenko S. A.; applicant TsAGI. — N 2018142903; appl. 05.12.2018; publ. 28.11.2019 / Byull. Otkryt. Izobret. N 34 [in Russian].
 15. RF Pat. 2696946, MPK G10K7/06 (2006.01) Electropneumatic sound generator / Sterlin A. Ya., Furman A. V., Kim S. K., Zverev N. V.; applicant TsAGI. — N 2018142901; appl. 05.12.2018; publ. 07.08.2019 / Byull. Otkryt. Izobret. N 34 [in Russian].
 16. RF Pat. 2742283, MPK G10K7/06 Gas flow modulator / Sterlin A. Ya., Furman A. V.; applicant TsAGI. — N 2020120957; appl. 25.06.2020; publ. 04.02.2021 / Byull. Otkryt. Izobret. N 4 [in Russian].
 17. **Sterlin A. Ya., Furman A. V., Kim S. K., Kutsenko S. A.** Development of a high-frequency sound generator for acoustic testing of aircraft structures; Models and Methods in Aerodynamics/ International School-Seminar. Evpatoriya June, 4 – 11, 2019. — 148 p. [in Russian].
 18. **Sterlin A. Ya.** The design concept of high-frequency sound modulators for acoustic tests for the strength and flying life on an aircraft / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 11. P. 60 – 66 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-11-60-66
 19. **Sterlin A. Ya.** Method of constructing sound generator for acoustic strength testing of mechanical structures / Uch. Zap. TsAGI. 2022. Vol. LIII. N 4. P. 62 – 68 [in Russian].

