

№12 ТОМ 83
2017

Основан в январе 1932 г.

Адрес редакции:

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
“Заводская лаборатория.
Диагностика материалов”.

Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

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

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2017

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

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ**
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А.** Комбинированный рентгено-
дифракционный-рентгенофлуоресцентный метод определения Fe^{2+} в железо-
рудном агломерате 5
- Малков А. В., Кожевников А. Ю., Константинова Т. М., Косяков Д. С.,
Паршина А. Э.** Совершенствование пробоподготовки при определении мик-
роэлементного состава бурых водорослей методом рентгенофлуоресцентного
анализа с полным внешним отражением 12
- Османова М. М., Мирзаева Х. А.** Определение димедрола в лекарственных
препаратах методом твердофазной спектрофотометрии. 21

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Красавин В. В., Красавин А. В.** Инварианты характеристик упругих свойств
монокристаллов металлов кубической симметрии 24
- Кем А. Ю.** Фрактальная структура и свойства магнитомягкого порошкового
материала системы легирования Fe-P. 29
- Сиротинкин В. П., Шамрай В. Ф., Самохин А. В., Синайский М. А.**
Применение метода «двойного Фойгта» при рентгенодифракционном иссле-
довании микроструктуры нанопорошков карбида титана, полученных плазмо-
химическим синтезом 34
- Богодухов С. И., Козик Е. С., Свиденко Е. В.** Термическое упрочнение твер-
дого сплава Ti5K6 38

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Филиппенко Н. Г.** Исследование механических характеристик полиамидных
материалов сепараторов буксовых узлов подвижного состава 43
- Ерасов В. С., Ночовная Н. А., Лавров А. В., Грибков М. С.** Оценка механи-
ческих свойств сварных соединений титанового сплава BT6ч, полученных
методом ЭЛС 48
- Сукнёв С. В.** Определение модуля упругости горных пород при сжатии . . . 52
- Обмен опытом**
Логинюв Ю. Н., Первухин А. Е. Сопротивление деформации проволочных
образцов из платинового сплава. 57

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Колесс Б. Н., Кузин А. Ю.** Оценка соответствия заявляемым харак-
теристикам дифрактометров для определения фазового состава веществ и ма-
териалов. 61
- Указатель статей (по разделам) за 2017 г. 71
- Авторский указатель за 2017 г. 76

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

М. Е. НОСОВА

(зам. главного редактора),

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии

издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 02.12.2017

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель О. А. ШПИГУН

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат. наук С. Г. БУГА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель Д. А. НОВИКОВ

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель Л. К. ИСАЕВ

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

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

Editorial Office Address:

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

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

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

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov", 2017

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



Logo "Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov" is a registered trademark of JSC "TEST-ZL". All rights are protected by law.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kozlov A. S., Chizhov P. S., and Filichkina V. A.** Combined XRD-XRF method of Fe^{2+} determination of in sinters 5
- Malkov A. V., Kozhevnikov A. Yu., Konstantinova T. M., Kosyakov D. S., and Parshina A. E.** Improvement of the sample preparation in determination of the microelement composition of brown algae using x-ray fluorescence analysis with total external reflection 12
- Osmanova M. M. and Mirzaeva Kh. A.** Determination of diphenhydramine hydrochloride in pharmaceuticals using solid-phase spectrophotometry 21

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

- Krasavin V. V. and Krasavin A. V.** Invariants in elastic properties of metal single crystals of cubic symmetry 24
- Kem A. Yu.** Fractal structure and properties of soft magnetic powder material of the alloying system Fe-P. 29
- Sirostinkin V. P., Shamray V. F., Samokhin A. V., and Sinaiskiy M. A.** Use of Double Voigt method in x-ray diffraction study of the microstructure of the titanium carbide nanopowders produced by plasma-chemical synthesis 34
- Bogodukhov S. I., Kozik E. S., and Svidenko E. V.** Thermal Hardening of hard alloy T15K6 38

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Filippenko N. G.** Study of the properties and mechanical characteristics of polyamide cages of the axle equipment of the rolling stock of Russian Railways (RR). 43
- Erasov V. S., Nochovnaya N. A., Lavrov A. V., and Gribkov M. S.** Estimation of the mechanical properties of welded joints of VT6Ch titanium alloy obtained by the method of electron beam welding 48
- Suknev S. V.** Determination of the modulus of elasticity of rocks upon compression. 52

Exchange of Experience

- Loginov Y. N. and Pervukhin A. E.** Strain resistance of the platinum alloy wire samples. 57

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Kodess B. N. and Kuzin A. Yu.** Conformity assessment of the claimed characteristics of diffractometers for phase analysis of substances and materials 61

- Article Index for 2017 [in Russian] 71
- Author Index for 2017 [in Russian] 76

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS
Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS
S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),
Doctor of Phys. and Math. Sci.
V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS
K. V. GRIGOROVICH,
Academician of RAS

A. G. DEDOV,
Academician of RAS
Yu. A. ZOLOTOV,
Doctor of Technical Sciences
L. K. ISAEV,
Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)
Prof.

D. A. KATSKOV (SAR),
Academician of RAS
V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),
Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,
Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,
Corresponding Member of RAS
N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences
E. M. MOROZOV,
Corresponding Member of RAS
D. A. NOVIKOV,
M. E. NOSOVA
(Deputy Editor-in-Chief),

Doctor of Technical Sciences
A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,
Corresponding Member of RAS
O. A. SHPIGUN

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

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 02.12.2017
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable

Proofreading by **L. I. Sazhina**

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman O. A. SHPIGUN

Doctor of Technical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Corresponding Member of RAS
K. V. Grigorovich; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**;
Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**;
Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; Doctor of Chemical Sciences
P. S. Fedotov; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**;
Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences **E. I. REVINA**

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

Chairman N. A. MAKHUTOV

Physical methods of investigation and monitoring — Professor, Doctor of Physical
and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of
Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and
Mathematical Sciences **C. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V.**
Dobatkin; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate
of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical
Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor **G. R. SHUMKIN**

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

Deputy Editor-in-Chief **M. E. NOSOVA**

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

Chairman D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief **M. E. NOSOVA**

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences **E. I. REVINA**

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-05-11

УДК (UDC) 543.44; 543.068.52

**КОМБИНИРОВАННЫЙ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ-
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ Fe^{2+}
В ЖЕЛЕЗОРУДНОМ АГЛОМЕРАТЕ**

© Александр Сергеевич Козлов¹, Павел Сергеевич Чижов²,
Вера Александровна Филичкина¹

¹ Национальный Исследовательский Технический Университет «Московский Институт Стали и Сплавов (МИСиС)», Кафедра Сертификации и Аналитического Контроля (СиАК), Москва, Россия; e-mail: kozlovas44@gmail.com

² ООО «Термо Техно», Москва, Россия.

Статья поступила 23 июня 2017 г.

Предложена методика комбинированного рентгенодифракционного-рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в агломератах средней основности из руд типа железистых кварцитов. Методика основана на измерении интегральной интенсивности рефлекса магнетита и учете характеристических рентгеновских линий элементов, препятствующих прямому определению Fe^{2+} методом рентгеновской дифракции, в модели коррекции по аддитивным интенсивностям. Исследование проводили с использованием комбинированной системы ARL 9900 Workstation, состоящей из рентгеновского дифрактометра и рентгенофлуоресцентного спектрометра. Рассмотрены факторы, влияющие на результаты определения Fe^{2+} в железорудных агломератах, такие как изменение коэффициента поглощения пробы, образование твердых растворов магнетита, присутствие Fe^{2+} в составе вюститита, аморфной фазе, а также в фазах сульфидов железа. Предложены пути учета данных факторов, предполагающие использование интенсивностей характеристических эмиссионных рентгеновских линий Ti, Mg, Ca, Si и S, а также интегральных интенсивностей рефлексов (200) вюститита и (104) гематита в качестве каналов коррекции. Построена градуировочная характеристика в диапазоне содержаний 11,1 – 15,0 %, представляющая собой зависимость интенсивности рефлекса (111) магнетита от содержания Fe^{2+} в пересчете на оксид. Проведены оценка показателей повторяемости и контроль правильности методики, представлено сравнение рассчитанных метрологических характеристик с требованиями ГОСТ Р 53657–2009. Показано, что применение комбинированного рентгенодифракционного-рентгенофлуоресцентного метода в производственной практике позволяет значительно сократить время определения химического состава агломерата средней основности из руд типа железистых кварцитов (470 с — на определение элементного состава и Fe^{2+} , из них 360 с — на регистрацию дифракционных данных).

Ключевые слова: РФА; РДА; РДФА; агломерат; Fe^{2+} .

COMBINED XRD-XRF METHOD OF Fe^{2+} DETERMINATION OF IN SINTERS

© Alexander S. Kozlov¹, Pavel S. Chizhov², and Vera A. Filichkina¹

¹ Certification and Analytical Control Division, College of Environmentally Sound Technologies & Engineering, The National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia; e-mail: kozlovas44@gmail.com

² R&D department, Thermo Techno LLC, Moscow, Russia.

Submitted June 23, 2017.

A method of combined X-ray diffraction-X-ray fluorescence determination of Fe^{2+} in medium-basicity agglomerates of ferruginous quartzite ores is proposed. The method is based on measuring the integrated intensity of the magnetite reflex (111) with allowance for the characteristic x-ray lines of the elements that interfere with direct determination of Fe^{2+} by x-ray diffraction as a part of the additive intensity correction model. An integrated system ARL 9900 Workstation combines x-ray spectrometer and x-ray diffractometer in a common analytical space. Factors affecting the results of Fe^{2+} determination in iron ore agglomerates — change in the absorption coefficient of the sample, formation of magnetite solid solutions, presence of Fe^{2+} in the wuestite composition, the amorphous phase, and also in the phases of iron sulfides are considered. The ways of taking them into account which suggest the use of the intensities of characteristic emission x-ray lines of Ti, Mg, Ca, Si and S, as well as the integrated intensities of (200) wuestite and (104) hematite reflexes as correction channels are considered. A calibration curve plotted within the concentration range 11.1 – 15.0% illustrates the dependence of the intensity of (111) magnetite reflex on the content of Fe^{2+} ex-

pressed as oxide. The accuracy and repeatability of the results obtained by combined XRD-XRF method match the requirements of GOST R 53657–2009 standard. The use of the combined x-ray diffraction – x-ray fluorescence method in industrial practice provides significant shortening of the time of determination of the chemical composition of the medium-basidity agglomerates of ferruginous quartzite ores (470 sec for determination of the elemental composition and Fe^{2+} , which includes 360 sec for registration of the diffraction data).

Keywords: x-ray fluorescence (XRF); x-ray diffraction (XRD); XRD-XRF; agglomerate (sinter); Fe^{2+} .

Элементный состав железорудных агломератов в производственной практике определяют с помощью целого ряда химических и физико-химических методов аналитического контроля, а также методами атомно-эмиссионной спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Контроль за содержанием отдельных компонентов, таких как AlF_3 [1] и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в производстве алюминия, свободного оксида кальция (CaO), фаз клинкера и гипса в цементной промышленности, гематита (Fe_2O_3) и магнетита (Fe_3O_4) в железных рудах и продуктах их переработки осуществляют методом рентгенодифракционного анализа (РДА) [2]. РДА является наиболее распространенным методом количественной оценки фазового состава в производственной практике благодаря простоте реализации и сравнительно высокой экспрессности.

В ряде работ результаты определения элементного состава материала, полученные одним или несколькими методами, используют в комбинации с дифракционными данными для определения абсолютных содержаний кристаллических фаз и аморфной компоненты [3], а также при определении криолитового отношения (NaF/AlF_3) в процессах Эру – Холла [1].

Однако существует целый ряд случаев, в которых данный подход не позволяет в полной мере решить поставленные задачи. Одной из таких задач является определение Fe^{2+} в железорудных агломератах. Точность и скорость определения Fe^{2+} напрямую влияют на энергозатраты, связанные с процессом окислительно-восстановительной плавки. На сегодняшний день Fe^{2+} определяют титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ Р 53657–2009 [4]. Данный метод обладает высокой точностью, однако является длительным и трудоемким (растворение и последующий анализ пробы даже в условиях автоматизированных лабораторий занимают более часа).

Для определения Fe^{2+} в условиях заводской лаборатории используют ряд физических методов аналитического контроля: Мессбауэровскую спектроскопию, магнитометрический метод, РФА и РДА. Мессбауэровская спектроскопия обеспечивает высокую точность определения Fe^{2+} , однако является времязатратным методом [5]. Магнитометрический метод обладает низкой себестоимостью и высокой скоростью анализа, однако его чувствительность к образованию твердых растворов, морфологии образца и присутствию Fe^{2+} в немагнитной фракции приводит к значительной потере точности. Стоит отметить, что

магнитометрию в основном применяют для определения магнетита [6]. Изменение степени окисления железа приводит к вариациям плотности состояний в валентной зоне соединений и энергетического положения электронных уровней. Это, в свою очередь, приводит к изменениям относительной интенсивности характеристических линий и их смещениям (так называемому химическому сдвигу). В работе [7] подробно рассмотрены случаи применения рентгеновских спектров для оценки содержания железа с разными степенями окисления. Препятствием к внедрению данного метода при работе со сложными (полиминеральными) объектами, такими как железорудные агломераты, является сравнительно низкое разрешение промышленных спектрометров (10 – 15 эВ на линии $\text{MnK}\alpha$), а также значительное влияние локального окружения атома.

Метод РДА в рассматриваемом случае представляется более надежным, поскольку в ходе анализа определяют все кристаллические фазы, содержащие Fe^{2+} (FeO , Fe_3O_4 , FeS_2 и т.д.), что позволяет оценить массовую долю Fe^{2+} в анализируемой пробе. Определять магнетит в агломератах методом рентгеновской дифракции можно с использованием линейной зависимости его содержания от интегральной интенсивности одного из его рефлексов, подобный случай рассмотрен авторами работы [2]. Применению метода РДА при определении Fe^{2+} в продуктах обогащения железных руд препятствуют три фактора: необходимость количественной оценки всех кристаллических фаз; изоморфные замещения в структуре магнетита (например, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$); присутствие Fe^{2+} в аморфной фазе.

Применение комбинированного рентгенодифракционного-рентгенофлуоресцентного метода (РДФА), использующего в качестве исходных данных два типа аналитических сигналов, позволяет снять указанные ограничения. Цель настоящей работы — разработка методики определения Fe^{2+} в железорудных агломератах средней основности методом РДФА.

В данной работе при изучении минерального состава и построении градуировочных характеристик использовали три стандартных образца предприятия (СОП) ОАО «Северсталь» (2а8, 2а11, 2а30) и 28 рабочих проб, содержание Fe^{2+} в которых аттестовано в соответствии с ГОСТ Р 53657–2009.

Подготовка образцов к анализу заключалась в прессовании пробы, истертой до крупности менее

74 мкм, на подложку из борной кислоты (пресс FluXana Vaneox, диаметр пуансона $\varnothing = 40$ мм, усилие при прессовании — 250 кН, время приложения максимального усилия нагрузки — 30 с).

Использование установки, совмещающей в себе рентгенофлуоресцентный спектрометр и рентгеновский дифрактометр, позволило успешно преодолеть технические сложности, связанные с совмещением аналитических сигналов двух методов в рутинном анализе. Так, ARL 9900 WorkStation (Thermo Fisher Scientific) объединяет в себе рентгенофлуоресцентный спектрометр и $\theta - \theta$ дифрактометр. Рентгеновская трубка для РФА с Rh-анодом расположена вертикально над образцом. Максимальная мощность трубки составляет 3,6 кВт (рабочие мощности находятся в области 1,5 – 2,5 кВт). РДА-модуль состоит из рентгеновской трубки с Co-анодом (максимальная мощность — 1,8 кВт) и компактного $\theta - \theta$ гониометра с ксеноновым пропорциональным счетчиком и вторичным β -фильтром (Fe). Расположение всех модулей в одном аналитическом пространстве (вакуумированном и термостабилизированном) позволяет избежать необходимости транспортировки пробы между измерениями.

Обработку данных и построение градуировочных характеристик проводили с использованием программного пакета (ПП) OXSAS 1.7 (Thermo Fisher Scientific). Качественный рентгенофазовый анализ осуществляли с использованием ПП Oxford Crystallographica Search-Match (база данных ICDD PDF-2 2012 г.). Полнопрофильное уточнение для целей количественного рентгенофазового анализа проводили с использованием ПП RIETAN-2000 [8]. Содержание аморфной фазы рассчитывали по методу G-фактора с использованием программного дополнения Phase-Quant для RIETAN 2000 [9].

Внедрение комбинированного метода РФФА требует подробного описания химического и фазового состава агломерата, а также распределения Fe^{2+} в кристаллических и аморфной фазах. Обычно [10] основная часть Fe^{2+} содержится в магнетите ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$) и твердых растворах на его основе. Помимо магнетита Fe_2^{2+} также присутствует в вюстит (Fe²⁺O), пироксене (типа $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$) и ферроалюмосиликате кальция ($\text{Ca}_{6-x}\text{Fe}_x^{2+}\text{AlFe}_3^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{20}$, CASF). Аморфная фаза также может содержать Fe^{2+} . Фазовый состав агломератов

сильно зависит от основности и параметров обжиговой машины. В рассматриваемом случае представлены агломераты средней основности, в которых закристаллизованные пироксены и ферроалюмосиликаты кальция не идентифицированы. Фазовый состав представлен магнетитом, гематитом и вюститом.

При количественной оценке фазового состава применяли структурные модели крайних членов твердых растворов: Fe_3O_4 для магнетита, Fe_2O_3 для гематита и FeO для вюстита. В результате расчета содержания Fe^{2+} из данных о фазовом составе происходит его переоценка на 10 – 15 % несмотря на удовлетворительное качество уточнения. Наиболее вероятной причиной такого расхождения является образование твердого раствора типа $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, что приводит к снижению содержания Fe^{2+} в магнетите. Предположение подтверждается при сравнении параметров элементарной ячейки фазы шпинели в исследуемых образцах (например, 8,3924(3) Å для образца 2a30) и «чистого» Fe_3O_4 (8,396 Å [11]). Растворение CaO в Fe_3O_4 менее вероятно ввиду значительного различия в ионных радиусах Fe^{2+} (0,92 Å) и Ca^{2+} (1,14 Å), в то время как для Al_2O_3 вероятнее растворение в Fe_2O_3 . TiO_2 (около 0,4 %) и MnO (около 0,5 %) также могут растворяться в магнетите, однако их содержание значительно ниже, чем MgO (около 2,5 %). Расчетное содержание Fe^{2+} в случае полного растворения MgO в магнетите на 15 – 20 % ниже аттестованного значения, это означает, что только часть MgO растворяется в Fe_3O_4 . Для проверки этого предположения были уточнены заселенности Mg/Fe на позициях 8a и 16d [12]. В табл. 1 приведены рассчитанные (обозначены как «Экс.») значения содержания Fe^{2+} , пересчитанные на оксид железа (FeO), которые согласуются с аттестованными («Атт.») значениями (пересчет сделан для удобства сравнения со значениями, аттестованными по ГОСТ Р 53657–2009).

Таким образом, в рассматриваемом случае основными Fe^{2+} -содержащими фазами являются магнетит (а точнее, $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) и вюстит. Общее содержание Fe^{2+} в аморфной фазе представляется незначительным (см. табл. 1). Это позволяет построить градуировочную характеристику, использующую рефлексы Fe_3O_4 и FeO в качестве основных аналитических сигналов с коррекцией на образование твердых растворов, которая может включать не только поправку на содержание Mg, но и на Ca, Ti, Mn и т.д. [13 – 15].

Таблица 1. Фазовый состав образцов агломератов (w, %)

Образец	Гематит (Fe_2O_3)	Магнетит ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)		Вюстит (FeO)	Аморфная фаза	FeO_2	
		w, %	x			Атт.	Экс.
2439	14,5	48,2	0,17	0,14	37,2	12,8	12,9
3486	16,1	45,8	0,20	0,57	37,5	12,2	12,3
3496	12,5	53,4	0,18	0,81	33,4	15,0	14,8
634	7,8	55,3	0,19	1,1	35,9	15,7	15,4
2a30	14,8	46,1	0,16	0,25	38,8	12,4	12,5

Массовая доля любой кристаллической фазы напрямую связана с интегральной интенсивностью рефлекса:

$$I_{hkl}^{int} = \Phi_0 \sigma_0 \frac{w_i}{\bar{\mu}_m} \frac{1}{V_{cell}^2} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 T_{hkl} LPG, \quad (1)$$

где Φ_0 — плотность первичного потока фотонов; σ_0 — сечение рассеяния электронов; w_i — массовая доля i -й фазы; $\bar{\mu}_m$ — среднее значение массового коэффициента поглощения материала; V_{cell} — объем элементарной ячейки; p_{hkl} — фактор повторяемости; $|F_{hkl}|$ — модуль структурной амплитуды; T_{hkl} — коэффициент текстурирования; LPG — Лоренц-поляризационный и геометрический факторы.

Из уравнения 1 следует, что интенсивность в значительной степени зависит от коэффициента поглощения материала, коэффициента текстурирования, плот-

ности первичного потока фотонов и структурной амплитуды [1].

Постоянство текстурирования (T_{hkl}) обеспечивает воспроизводимая пробоподготовка (прессование порошка при постоянных условиях). Изменение коэффициента текстурирования может быть также учтено при использовании двух независимых сигналов от рефлексов перпендикулярных зон, однако это приведет к увеличению времени измерения. Поток фотонов через образец постоянен благодаря неизменной геометрии эксперимента и стабильным характеристикам инструмента. Изменения структурной амплитуды незначительны, несмотря на наличие изоморфных замещений. Наиболее значимыми факторами, влияющими на интенсивность основного аналитического сигнала, являются массовая доля фазы и среднемассовый коэффициент поглощения.

Наиболее интенсивный рефлекс магнетита (311) перекрывается с рефлексом гематита (110). Использование рефлекса (111) позволяет исключить все воз-

Таблица 2. Условия проведения рентгенодифракционных-рентгенофлуоресцентных измерений

РФА							
Линия	Кристалл	Детектор	Коллиматор	$2\theta, ^\circ$	$U, \text{кВ}$	$I, \text{мА}$	$t, \text{с}$
MgK α	AX06	FPC ¹	0,60°	37,309	30	80	20
AlK α		Канал-монокроматор Al					20
SiK α		Канал-монокроматор Si					20
SK α		Канал-монокроматор S					30
CaK α		Канал-монокроматор Ca					12
NaK α		Канал-монокроматор Na					20
MnK α	LiF (200)	FPC	0,25°	62,973			16
CrK α	LiF (200)	FPC	0,25°	69,354			16
TiK α	LiF (200)	FPC	0,25°	89,137			16
ZnK α	LiF (200)	SC ²	0,25°	41,799			12
PK α	PET	FPC	0,60°	89,437			20
KK α		Канал-монокроматор K					16
FeK α		Канал-монокроматор Fe + аттенюатор					12

РДА						
Компонент	$2\theta, ^\circ$	Режим анализа	$U, \text{кВ}$	$I, \text{мА}$	$t, \text{с}$	
$I_{int}[\text{Fe}_3\text{O}_4(111)]$	21,266	Интегрирование от Bg1 до Bg2 с расчетом интегрального среднего ³	35	35	40	
$I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg1]$	20,600	Измерение абс. интенсивности ⁴			40	
$I[\text{Fe}_3\text{O}_4Bg2]$	21,730	Измерение абс. интенсивности			40	
$I_{int}[\text{Fe}_2\text{O}_3(104)]$	38,653	Интегрирование от Bg1 до Bg2 с расчетом интегрального среднего			40	
$I[\text{Fe}_2\text{O}_3Bg1]$	38,250	Измерение абс. интенсивности			40	
$I[\text{Fe}_2\text{O}_3Bg2]$	39,500	Измерение абс. интенсивности			40	
$I_{int}[\text{FeO}(200)]$	49,093	Интегрирование от Bg1 до Bg2 с расчетом интегрального среднего			40	
$I[\text{FeOBg1}]$	48,900	Измерение абс. интенсивности			40	
$I[\text{FeOBg2}]$	51,260	Измерение абс. интенсивности			40	

¹ Пропорциональный детектор.

² Сцинтилляционный детектор.

³ Интегрирование выполняется на аппаратном уровне путем сканирования интервала углов 2θ [Bg1, Bg2] с постоянной скоростью за указанное время t с суммированием зарегистрированных импульсов. Результатом интегрирования является интегральное среднее для функции $I(2\theta)$ в указанных пределах. Значение 2θ для этих величин приведено в качестве информационного и соответствует положению максимума рефлекса.

⁴ Измерение выполняется путем регистрации импульсов при фиксированном угле 2θ в течение указанного времени. Результатом является средняя интенсивность в данной точке дифрактограммы [имп/с].

можные наложения. Однако правильное определение интегральной интенсивности требует учета интенсивности фона в соответствии с уравнением:

$$Fe_3O_4^{net} = I_{int}[Fe_3O_4(111)] - \left[\frac{I[Fe_3O_4Bg1] + I[Fe_3O_4Bg2]}{2} \right], \quad (2)$$

где $I_{int}[Fe_3O_4(111)]$ — полная интегральная интенсивность рефлекса магнетита (111); $I[Fe_3O_4Bg1]$ и $I[Fe_3O_4Bg2]$ — интенсивности фона.

Условия регистрации аналитических данных комбинированного метода РДФА для определения элементного состава и Fe^{2+} представлены в табл. 2.

Уравнение регрессии для определения Fe^{2+} в агломератах выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} C(FeO) = & A_0 + A_1 I_{int}[Fe_3O_4(111)]_{net} + \\ & + \alpha_1 I_{int}[Fe_2O_3(104)]_{net} + \alpha_2 I_{int}[FeO(200)]_{net} + \\ & + \alpha_3 I(TiK\alpha) + \alpha_4 I(CaK\alpha) + \alpha_5 I(MgK\alpha) + \\ & + \alpha_6 I(SK\alpha) + \alpha_7 I(SiK\alpha), \end{aligned} \quad (3)$$

где $C(FeO)$ — содержание FeO; $A_0, A_1, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6, \alpha_7$ — уточняемые коэффициенты; $I_{int}[Fe_3O_4(111)]_{net}$ — интегральная интенсивность рефлекса (111) магнетита после вычитания фона; $I_{int}[Fe_2O_3(104)]_{net}$ — интегральная интенсивность рефлекса (104) гематита после вычитания фона; $I_{int}[FeO(200)]_{net}$ — интегральная интенсивность рефлекса (200) вюститита после вычитания фона; $I(AlK\alpha), I(CaK\alpha), I(MgK\alpha), I(SK\alpha), I(SiK\alpha), I(TiK\alpha)$ — интенсивности соответствующих характеристических линий.

Коррекция по аддитивной интенсивности на Ca, Al, Mg, Ti и Si позволяет учесть образование твердых растворов на основе магнетита, а также изменение коэффициента поглощения (особенно значимыми являются Ca и Ti, поскольку их коэффициенты поглощения μ_m для CoK α составляют 258 и 302 см²/г соответственно). Интенсивность линии серы используется для учета возможного присутствия сульфидов железа (пирит или пирротин). Градуировочная характеристика построена с использованием 31 стандартного образца агломерата. Среднеквадратическое отклонение по градуировочному графику (СКО) составляет 0,100 %, коэффициент корреляции (R^2) — 0,995.

В табл. 3 представлены результаты сравнения аттестованных (Атт.) и экспериментально полученных (Экс.) содержаний Fe^{2+} , пересчитанных на FeO. Величина K_T регламентирует допустимые расхождения между результатами определения FeO по ГОСТ Р 53657–2009 и аттестованными содержаниями компонента.

Результаты оценки повторяемости комбинированного РДФА метода определения Fe^{2+} в агломератах на примере СО 2а8 представлены в табл. 4.

Разработка метода определения Fe^{2+} в железных рудах и продуктах их переработки может быть разделена на несколько этапов. На первом этапе качественный фазовый анализ позволяет выявить все кристаллические фазы, содержащие Fe^{2+} . В рассматриваемом случае такими фазами являются магнетит и вюстит. Второй этап заключается в количественной оценке фазового состава, включающей определение аморфной фазы. Данный расчет позволяет судить о практически полном отсутствии Fe^{2+} в аморфной фазе. Это дает возможность использовать рефлексы кристаллических фаз, содержащих Fe^{2+} , в качестве основных аналитических сигналов. Очевидно, что градуировочная характеристика должна учитывать все возможные параметры (образование твердых растворов, изменения массового коэффициента поглощения). Рентгено-

Таблица 3. Результаты проверки правильности РДФА метода определения Fe^{2+} в агломератах

Образец	w (FeO), %		$ w_{att} - w_{экс} $, %	K_T , %
	Атт. ¹	Экс.		
2а8	12,1	12,09	0,01	0,2
2а11	13,9	13,88	0,02	0,2
2а30	12,4	12,44	0,04	0,2
2425	11,9	12,01	0,11	0,2
2426	11,9	11,95	0,05	0,2
2439	12,8	12,70	0,10	0,2
2472	12,5	12,38	0,12	0,2
2482	12,6	12,57	0,03	0,2
2510	12,7	12,76	0,06	0,2
2517	12,1	12,13	0,03	0,2
2524	12,2	12,26	0,06	0,2
2530	12,7	12,63	0,07	0,2
2533	12,4	12,40	0,00	0,2
2534	13,0	13,08	0,08	0,2
2537	12,5	12,58	0,08	0,2
2539	13,0	12,87	0,13	0,2
614	11,1	11,06	0,04	0,2
615	14,3	14,45	0,15	0,2
3478	11,6	11,60	0,00	0,2
3486	12,2	12,35	0,15	0,2
3496	15,0	14,97	0,03	0,2
3500	12,5	12,42	0,08	0,2
3503	12,1	12,03	0,07	0,2
3505	15,1	15,09	0,01	0,2
3506	13,6	13,65	0,05	0,2
3511	12,8	12,78	0,02	0,2
3537	14,4	14,56	0,16	0,2
3539	14,6	14,51	0,09	0,2
3542	14,1	14,17	0,07	0,2
3544	11,2	11,15	0,05	0,2
634	15,7	15,63	0,07	0,2

¹ Предел допускаемой погрешности $\pm \Delta$ при $P = 0,95$ для представленного диапазона концентраций — 0,4 %.

Таблица 4. Результаты оценки повторяемости РДФА метода определения Fe^{2+} для образца 2а8

Номер измерения	1А	2А	3А	4А	1В	2В	3В	4В
w (FeO), %	12,00	11,98	12,06	11,89	12,19	11,99	12,08	12,22

Примечание. $r_{\max} = 0,20\%$ — максимальное экспериментально обнаруженное абсолютное значение разности результатов двух параллельных измерений (1 – 2, 3 – 4) для всех пар; $CR_{0,95\max} = 0,33\%$ — максимальное экспериментально обнаруженное абсолютное значение разности результатов четырех измерений (1, 2, 3, 4) для серий А и В; $r(\text{ГОСТ}) = 0,4\%$ — допустимое по ГОСТ 53657–2009 абсолютное значение разности результатов двух параллельных измерений; $CR_{0,95}(\text{ГОСТ}) = 0,5\%$ — допустимое по ГОСТ 53657–2009 абсолютное значение разности результатов четырех измерений.

дифракционных данных недостаточно для учета всех изменений, в особенности при вариации массового коэффициента поглощения пробы. Интенсивности характеристических линий Са, Тi и Mg позволяют получить недостающую информацию. Немаловажным является использование Mg и Ti в качестве каналов коррекции ввиду склонности магнетита к образованию твердых растворов ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, $\text{Fe}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$). Следует отметить, что Fe^{2+} может также растворяться в гематите ($\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Использование интенсивности рефлекса (104) гематита приводит к снижению СКО. Несмотря на отсутствие сульфидов железа по результатам качественного фазового анализа, интенсивность характеристической линии серы необходима для учета их следовых содержаний. Правильность и повторяемость предложенного подхода по комбинированному РДФА определению Fe^{2+} в железорудных агломератах средней основности удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 53657–2009.

В случае с агломератами высокой основности ситуация несколько меняется, поскольку Fe^{2+} частично растворяется в аморфной фазе, а также кристаллизуется в пироксенах, что делает необходимым использование спектральных коррекций ($\text{FeK}\beta_{4,5}/\text{FeK}\beta_{1,3}$) в градуировочной характеристике [10].

В зависимости от объекта анализа (руда, агломераты, окатыши и т.д.) можно использовать дополнительные каналы коррекции.

Внедрение предложенного подхода в производственную практику позволяет значительно снизить время измерения. Регистрация всех дифракционных данных занимает 360 с, тогда как время определения полного элементного состава составляет 110 с. При этом для повышения производительности метода в производственной практике время измерения может быть сокращено при коррекции времени регистрации спектральных линий и/или рефлексов с учетом теоретической погрешности аналитического сигнала.

Таким образом, предложен подход по комбинированному РДФА определению Fe^{2+} в железорудных агломератах средней основности, включающий качественный анализ и определение фазового состава, в том числе, аморфной фазы, а также распределения Fe^{2+} между этими фазами. Это позволяет сформировать уравнение регрессии, наиболее точно описывающее особенности анализируемого материала. Такой

подход удовлетворяет требованиям в области правильности и повторяемости, предъявляемым к титриметрическому методу анализа при определении Fe^{2+} в железорудных агломератах. Предложенный способ можно использовать в практике автоматизированной лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. O'Connor B. H., Raven M. D. Applying Rietveld refinement procedure in assaying powder mixtures / Powder Diffraction. 1988. Vol. 3. P. 2 – 6.
2. Финкельштейн А. Л., Почуев Н. М., Павлов Л. Ю. и др. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 TAXA с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминевых ванн / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 7. С. 73 – 76.
3. ГОСТ Р 53657–2009. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (II) в пересчете на оксид. — М.: Стандартинформ, 2010. — 10 с.
4. Dyar M. D., Taylor M. E., Lutz T. M., et al. Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy / American Mineralogist. 1998. Vol. 83. P. 848 – 864.
5. Harrison R. J., Putnis A. Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering / American Mineralogist. 1996. Vol. 81. P. 375 – 384.
6. Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в горных породах / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 634 – 641.
7. Bonvin D., Vellepeddi R., Buman A. Applications and perspectives of a new innovate XRF-XRD spectrometer in industrial process control / Advances in X-ray Analysis. 2000. Vol. 42. P. 126 – 136.
8. Izumi F., Ikeda T. A Rietveld-Analysis Programm RIETAN-98 and its Applications to Zeolites / Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 321 – 324. P. 198 – 203.
9. Митяев А. С., Лобанов М. В., Мамулат С. Л. и др. Анализ фазового и элементного состава рудного сырья с использованием методов рентгеновской дифракции (XRD) и рентгеновской флуоресценции (XRF) / Недропользование XXI век. 2011. № 3. С. 44 – 47.
10. Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированные рентгеноспектральные и рентгенодифракционные методы анализа для определения железа (II) в пересчете на оксид и железа магнетита в железорудном сырье / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 3. С. 19 – 27.
11. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii / Acta Crystallographica B. 1970. Vol. B26. P. 1046 – 1048.
12. O'Neill H. S. C., Annersten H., Virgo D. The temoreture dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Moessbauer spectroscopy / American Mineralogist. 1992. Vol. 77. P. 725 – 740.
13. Xiaoliang L., Yuanhong Z., Sanyuan Z., et al. The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation / Solid State Sci. 2013. Vol. 15. P. 115 – 122.
14. Mezentseva L. P., Popova V. F., Al'myashev V. I., et al. Phase and Chemical Transformations in the $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ System at Various

Oxygen Partial Pressures / Russian J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. P. 126 – 133.

15. **Амиржанов А. А.** Обогащенные Si, Ca, Al и Mg магнетиты из месторождений Ангарской провинции / Записки РМО. 2000. Т. 129. № 3. С. 65 – 75.

REFERENCES

1. **O'Connor B. H., Raven M. D.** Applying Rietveld refinement procedure in assaying powder mixtures / Powder Diffraction. 1988. Vol. 3. P. 2 – 6.
2. **Finkel'shtein A. L., Pochuev N. M., Pavlov L. Yu., et al.** XRF spectrometer ARL 9800 TAXA with XRD: aluminium bath ratio determination / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2001. Vol. 67. N 7. P. 73 – 76 [in Russian].
3. RF State Standard GOST R 53657–2009. Method for determination of divalent iron calculated as ferrous oxide. — Moscow: Standartinform, 2010. — 10 p. [in Russian].
4. **Dyar M. D., Taylor M. E., Lutz T. M., et al.** Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy / American Mineralogist. 1998. Vol. 83. P. 848 – 864.
5. **Harrison R. J., Putnis A.** Magnetic properties of the magnetite-spinel solid solution: Curie temperatures, magnetic susceptibilities, and cation ordering / American Mineralogist. 1996. Vol. 81. P. 375 – 384.
6. **Chubarov V. M., Finkel'shtein A. L.** X-ray fluorescence determination of FeO/Fe₂O₃^{tot} ratio in rocks / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 6. P. 620 – 627.
7. **Bonvin D., Yellepeddi R., Buman A.** Applications and perspectives of a new innovate XRF-XRD spectrometer in industrial process control / Advances in X-ray Analysis. 2000. Vol. 42. P. 126 – 136.
8. **Izumi F., Ikeda T.** A Rietveld-Analysis Programm RIETAN-98 and its Applications to Zeolites / Mater. Sci. Forum. 2000. Vol. 321 – 324. P. 198 – 203.
9. **Mityaev A. S., Lobanov M. V., Mamulat S. L., et al.** Elemental and phase analysis of crude ore using X-ray diffraction and X-ray fluorescence / Nedropol'z. XXI Vek. 2011. N 3. P. 44 – 47 [in Russian].
10. **Kozlov A. S., Chizhov P. S., Filichkina V. A.** Combined X-Ray Spectroscopic and X-Ray Diffraction methods for Determination of Iron (II) in Terms of Oxide of Iron and Magnetite Iron Ore / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 3. P. 19 – 27 [in Russian].
11. **Shannon R. D., Prewitt C. T.** Revised values of effective ionic radii / Acta Crystallographica B. 1970. Vol. B26. P. 1046 – 1048.
12. **O'Neill H. S. C., Annersten H., Virgo D.** The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe₂O₄) from powder XRD structural refinements and Moessbauer spectroscopy / American Mineralogist. 1992. Vol. 77. P. 725 – 740.
13. **Xiaoliang L., Yuanhong Z., Sanyuan Z., et al.** The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure Fe_{3-x}M_xO₄ (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation / Solid State Sci. 2013. Vol. 15. P. 115 – 122.
14. **Mezentseva L. P., Popova V. F., Al'myashev V. I., et al.** Phase and Chemical Transformations in the SiO₂-Fe₂O₃(Fe₃O₄) System at Various Oxygen Partial Pressures / Russian J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. P. 126 – 133.
15. **Amirzhanov A. A.** Si, Ca, Al and Mg rich magnetites from iron ore deposits of the Angara province / Zapiski RMO. 2000. Vol. 129. N 3. P. 65 – 75 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-12-20

УДК (UDC) 543.427.4

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ¹

© Алексей Валерьевич Малков², Александр Юрьевич Кожевников^{2,3},
Татьяна Михайловна Константинова², Дмитрий Сергеевич Косяков^{2,3},
Анастасия Эдуардовна Паршина²

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (проект № 4.2518.2017/4.6).

² Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», г. Архангельск, Россия; e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

³ ФИЦКИА РАН, г. Архангельск, Россия.

Статья поступила 21 марта 2017 г.

Выполнено сравнение различных вариантов подготовки пробы водорослей для определения микроэлементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО): суспендирования со стабилизатором (додецилсульфатом натрия) и Triton X-100; частичного кислотного разложения; полного кислотного разложения в автоклаве. Использование стабилизатора суспензии Triton X-100 улучшает воспроизводимость определения по сравнению с додецилсульфатом натрия. Полное кислотное разложение улучшает воспроизводимость результатов определения микроэлементного состава водорослей при существенном снижении экспрессности анализа относительно прочих рассмотренных вариантов. При этом понижение уровня фонового рассеяния приводит к уменьшению пределов обнаружения большинства элементов, вследствие чего в кислотной вытяжке водорослей можно определять ряд металлов, не обнаруживаемых в суспензиях. Сравнение полученных результатов показывает, что для K, Ca, Ti, V, Sr, Pb, Cr, Mn и Sr предел обнаружения ниже в случае полного кислотного разложения, для Fe, Co, Zn он существенно не изменяется, а для Cu и Ni — увеличивается. Таким образом, полное кислотное разложение является предпочтительным методом пробоподготовки как с точки зрения пределов обнаружения большинства элементов, так и с точки зрения внутрилабораторной воспроизводимости. Для большинства определяемых элементов предел обнаружения составляет 0,3 – 0,6 мг/кг. Достигнутые значения сопоставимы с пределами обнаружения элементов методом ИСП-АЭС и уступают методам ААС и ИСП-МС. Определение в образцах водорослей элементов, образующих легколетучие соединения (Cl, Br, I, Hg), методом РФА ПВО нецелесообразно.

Ключевые слова: метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением; РФА ПВО; водоросли-макрофиты; микроэлементный состав; микроволновая пробоподготовка.

IMPROVEMENT OF THE SAMPLE PREPARATION IN DETERMINATION OF THE MICROELEMENT COMPOSITION OF BROWN ALGAE USING X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS WITH TOTAL EXTERNAL REFLECTION

© Aleksey V. Malkov,¹ Aleksandr Yu. Kozhevnikov,^{1,2} Tatyana M. Konstantinova,¹
Dmitry S. Kosyakov,^{1,2} and Anastasiya E. Parshina¹

¹ M. V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center “Arktika,” Arkhangelsk, Russia;
e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

² Federal Center for Integrative Arctic Research, Arkhangelsk, Russia.

Submitted March 21, 2017.

We consider the features of sample preparation in determination of the microelement composition of algae using x-ray fluorescence analysis with total external reflection (TXRF). It is shown that complete acid decomposition in a microwave oven is the preferred method of sample preparation, which improves the intra-laboratory reproducibility of the results and reduces the detection limits for the majority of the detectable elements upon TXRF determination of the elemental composition of algae. The detection limit ranges within 0.3 – 0.6 mg/kg for most of the studied ele-

ments. Determination of the elements forming volatile compounds (Cl, Br, I, Hg) in algae samples using TXRF method appeared inexpedient.

Keywords: x-ray fluorescence analysis with total external reflection; TXRF; algae-macrophytes; microelement composition; microwave sample preparation.

Определение элементного состава водорослей представляется важной задачей, в частности, для оценки степени загрязнения различных территорий тяжелыми металлами [1].

В качестве экологических токсикантов в растительности часто определяют тяжелые металлы [1]. Допустимые значения содержания тяжелых металлов для нерыбных объектов промысла (водоросли и травы морские) составляют (мг/кг): As — 5,0; Pb — 0,5; Cd — 1,0; Hg — 0,1 [2]. Из-за низких значений предельно допустимых концентраций элементов в растительном сырье для их определения используют ограниченное число методов, отличающихся по точности, временным затратам и стоимости анализа [2].

В настоящее время для анализа биологических образцов используют такие инструментальные методы, как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), нейтронно-активационный анализ (НАА) и др. [3]. Определение тяжелых металлов в растительности также важно при использовании высших растений для очистки загрязненных сред (фиторемедиации) и в биологии растений [4].

В работах [5, 6] 30 основных микроэлементов в растениях определяли методом НАА. Пределы обнаружения определяемых элементов составили (%): Na, Ca, Fe — 10^{-2} ; Rb, Sr, Ba, Zn, Co, Br — 10^{-4} ; Cr, As, Se, Sb, Ag, Au, Cs, Hf, Ta, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U — 10^{-6} .

В работе [7] показана возможность совместного использования ИСП-МС и ИСП-АЭС для определения элементов в растворе, полученном после автоклавного растворения проб растительного происхождения. Пределы обнаружения в зависимости от определяемого элемента составляют: Na, B, Mg, Al, P, S, K, Ca, Fe — 1 – 20 мкг/г; Sc, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sn — 0,1 – 1 мкг/г; Li, V, Co, Ga, Sr, Y, Rh, Pd, Ag — 10 – 100 нг/г; Be, Cd, In, Sb, Te, Cs, Ba и РЗЭ — менее 10 нг/г [6].

Авторы работ [8 – 14] для анализа растительных образцов использовали метод ААС. Уровень определяемых содержаний элементов составляет (мг/кг): Cu — 0,7 – 96; Zn — 2 – 100; Mn — 6 – 700; Pb — 0,06 – 7; Cd — 0,01 – 0,8; Cr — 0,01 – 3; Ni — 0,06 – 7.

Для определения элементного состава растительного сырья часто используют метод ИСП-МС [15, 16]. Предел обнаружения тяжелых металлов после кислотного разложения образцов составляет 0,1 – 1 мг/дм³.

Одновременно с этим происходит развитие методов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Для определения металлов в растительности также используют методы РФА и РФА ПВО, которые позволяют проводить многоэлементный анализ и отличаются простой пробоподготовкой, высокой производительностью и низкой стоимостью единичного определения [17 – 20]. В работах [21, 22] показана возможность использования РФА для определения элементов в растительном сырье. В работах [23 – 28] описано определение Ca, Fe, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb методом РФА в образцах растений без химического или термического разложения. При пробоподготовке растительное сырье измельчали и прессовали в таблетку на подложке из борной кислоты. Значения пределов обнаружения [23] составляют от десятых долей мкг/г (для Ni, Cu, Zn, Mn) до 1,5 – 4 мкг/г (для Ca, Cr, Fe, Sr, Cr, Ti, Ba, Pb).

В работах [28, 29] определяли микроэлементный состав растительного сырья методом РФА при другом варианте пробоподготовки: сырье озоляли методом «мокрой» минерализации азотной кислотой, анализируя полученные зольные остатки [28]. В работе [29] анализ проводили после озоления и прессования из золы таблетки на подложке из борной кислоты. Такой вариант пробоподготовки имеет свои недостатки: процесс становится более длительным и трудоемким, увеличивается риск загрязнения пробы или потери части определяемых элементов.

В работе [30] показано, что методы РФА и РФА ПВО хорошо подходят для определения K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb и Sr в некоторых видах сирийских лекарственных растений. Авторы работы [31] использовали метод РФА ПВО для определения Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в листьях деревьев разных видов с использованием кислотного разложения проб при микроволновом озолении.

В работе [32] предложена методика одновременного определения K, Ca, S, Mn и Sr методом РФА ПВО в образцах листьев *Arabidopsis thaliana* с пределами обнаружения, сопоставимыми с методом ИСП-МС. При этом авторы отмечают возможность получения точных и надежных результатов при анализе образцов массой до 0,3 мг.

В работе [33] предложена быстрая, простая и надежная методика многоэлементного анализа растительных продуктов с использованием метода РФА ПВО. Образцы суспендировали в деионизированной воде. Показано, что присутствует риск загрязнения и

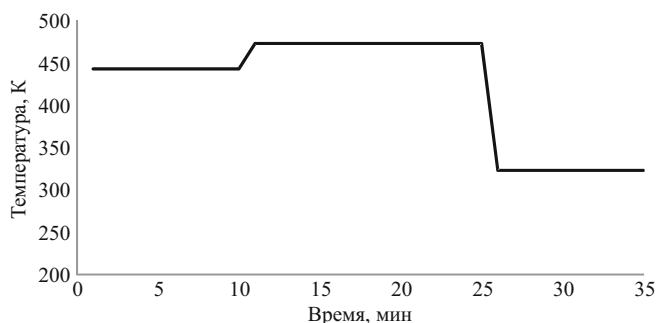


Рис. 1. Температурный график кислотного разложения проб в микроволновой печи

потерь аналитов, который снижается по сравнению с кислотным разложением.

Таким образом, РФА ПВО является относительно молодым, но перспективным методом анализа образцов растительного происхождения, наиболее эффективным при определении малых количеств элементов. Низкие пределы обнаружения, возможность одновременного определения до 30 элементов в пробе при относительно малой стоимости анализа ставят РФА ПВО в один ряд с наиболее эффективными инструментальными аналитическими методами.

При использовании метода РФА ПВО для определения различных элементов в растительности недостаточно изучено влияние различных способов пробоподготовки. Работ по определению металлов методом РФА ПВО в водорослях практически не встречается.

В качестве объектов исследования брали бурые водоросли *Fucus vesiculosus* и *Laminaria saccharina*. Пробы отбирали в прибрежной зоне северной и северо-восточной частей архипелага Новая Земля, южной части архипелага Земля Франца-Иосифа, острова Колгуев, полуострова Канин Баренцева моря, островов Сосновец, Большой Соловецкий, Русский Кузов Белого моря.

Образцы высушивали в лабораторных условиях в течение не менее трех суток, поддерживая в помещении повышенную температуру (40 °С) с помощью тепловой пушки.

Аппаратура и реактивы. Использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов металлов V, Cr (VI), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi (1 мг/см³), Fe (III) (10 мг/см³) с погрешностью аттестованного значения не более 1 % ($P = 0,95$). В качестве внутреннего стандарта использовали стандартный образец галлия Gallium standard solution 1,000 ± 0,002 г/л ICP (Panreac, Reference standard acc. NIST SRM 3119 а), разбавленный до концентрации 2,50 мг/дм³. Стандартные растворы готовили с использованием ГСО состава металлов, разбавляя взятые с помощью микропипеток-дозаторов аликвоты в мерных колбах деионизированной водой с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см, которую получали с

помощью установки Simplicity UV (Millipore, Германия). Для стабильности стандартные растворы подкисляли концентрированной азотной кислотой (осч, ГОСТ 11125), перегнанной без кипения с использованием установки Saville DST-1000. В качестве стабилизатора суспензии использовали додецилсульфат натрия NaC₁₂H₂₅SO₄ (Sigma) и Triton X-100 [C₈H₁₇-C₆H₄(OCH₂CH₂)_nOH for analysis, Merck].

Для анализа использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр полного внешнего отражения S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия) в модификации с модулем высокой эффективности и автоматической загрузкой проб. Источником возбуждающего излучения служит рентгеновская трубка максимальной мощностью 37 Вт (50 кВ, 750 мкА) с Мо-анодом, оборудованная многослойным Ni/C-монокроматором (энергия — 17,5 кэВ). Детектор — кремниевый дрейфовый, с термоэлектрическим охлаждением, площадью 30 мм². Максимальная скорость счета — более 100 тыс. имп/с, энергетическое разрешение — <150 эВ на линии MnKα.

Пробоподготовка. Пробу водорослей измельчали в мелкодисперсный порошок с помощью планетарной шаровой мельницы Retsch PM 100. Использовали гарнитуру из карбида вольфрама. Скорость вращения планетарного диска составляла 400 мин⁻¹, время размола — 5 мин. Фракцию образца с размером частиц менее 63 мкм далее использовали для приготовления суспензии или полного кислотного разложения.

Для приготовления суспензии навеску образца водорослей (0,01 г) помещали в вialу, добавляли 900 мкл раствора стабилизатора и 100 мкл стандартного раствора галлия. В качестве стабилизатора использовали 1 %-ный раствор Тритона X-100 или додецилсульфата натрия. После смешивания компонентов вialы с образцами помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин для гомогенизации и получения устойчивой суспензии.

Минерализацию проб водорослей проводили в микроволновой печи Torwave (Analytik Jena, Германия). Для этого навеску образца (не менее 0,250 г) переносили в автоклав, добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты и выдерживали 3 ч. Затем добавляли 10 мл деионизированной воды и помещали в микроволновую печь для разложения в температурном режиме, представленном на рис. 1, с мощностью 870 Вт. По окончании разложения пробы автоклавы охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор переносили в мерную колбу объемом 50 мл. Аналогичным образом готовили холостую пробу.

Методика анализа методом РФА ПВО. На кварцевый прободержатель наносили 10 мкл суспензии водорослей и высушивали в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре, чтобы избежать потерь летучих элементов (хлор, бром, йод). После высушивания образца в течение 15 мин определяли Cl, Br и I. После

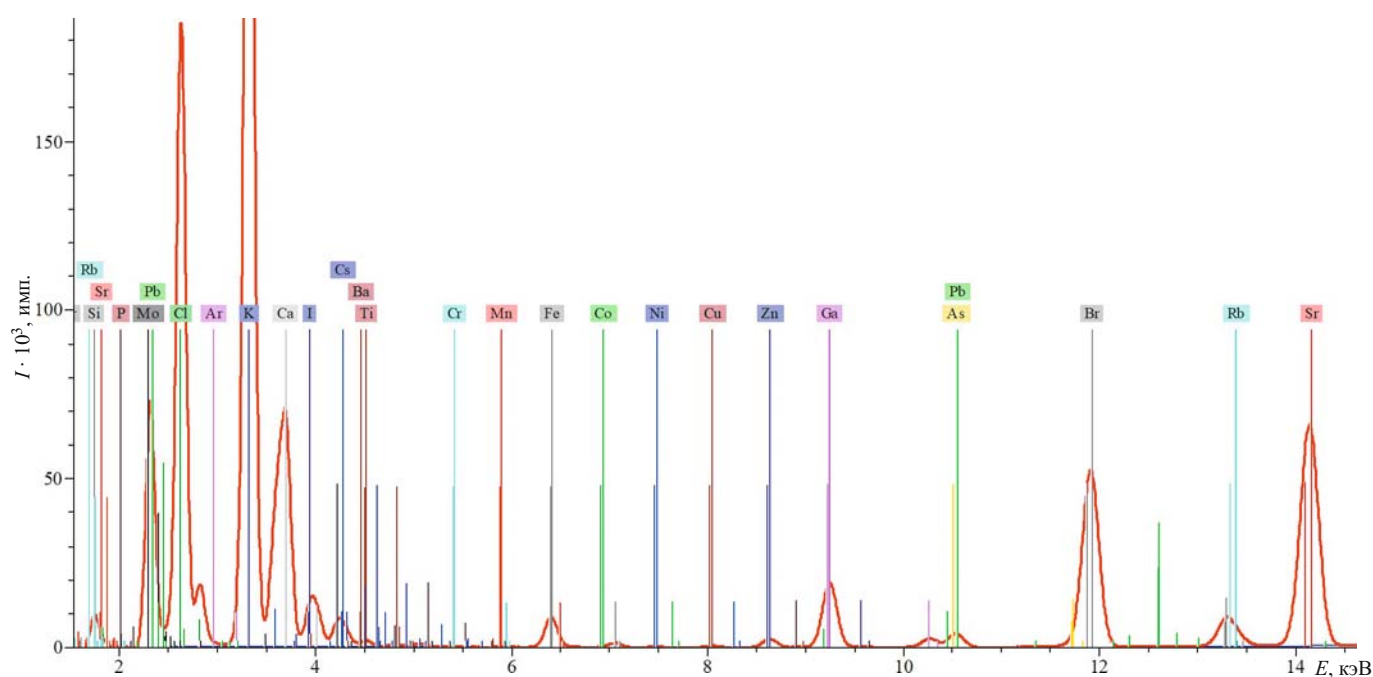


Рис. 2. Спектр образца ламинии в виде суспензии

этого на прободержатель с сухим остатком наносили 10 мкл концентрированной азотной кислоты для снижения фоновой сигнала за счет удаления галогенидов и высушивали на плитке при 65 °С в течение 5 мин. Прободержатель с сухим остатком снова помещали в прибор и определяли остальные элементы при ускоряющем напряжении 50 кВ, токе 60 мкА и времени экспозиции 1200 с. Режим деконволюции спектра — Profile Bayes normal fit. Концентрацию элементов рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали Ga, внесенный в раствор в концентрации 250 мкг/дм³.

Полученные концентрации металлов (мкг/дм³) пересчитывали в массовые доли элемента (ω , %) в исходном образце с учетом массы навески (0,01 г) и объема приготовленной суспензии (0,001 л).

Анализ суспензий водорослей. Метод РФА ПВО позволяет анализировать твердые образцы в виде суспензий. Для получения стабильной суспензии необходимо добавление стабилизатора — поверхностно-активного вещества. В качестве стабилизатора суспензии мы использовали 1 %-ные растворы Triton X-100 и додецилсульфата натрия (был выбран по причине низкой стоимости и высокой доступности).

Спектр суспензии ламинии приведен на рис. 2.

Полученные значения содержаний микроэлементов и коэффициенты вариации повторяемости приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведены результаты анализа многоэлементного стандартного раствора (125 мкг/л), взятого в качестве модельного. Поскольку фоновое рассеяние излучателя, полученное из истинного раствора, всегда ниже, чем излучателя,

приготовленного из суспензии, соотношение сигнал/шум для модельного раствора заведомо выше.

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что использование Triton X-100 в качестве стабилизатора суспензии улучшает воспроизводимость определения. Об этом можно судить по значениям коэффициента вариации, которые ниже при использовании Triton X-100 по сравнению с додецилсульфатом натрия. Однако воспроизводимость результатов, полученных с использованием Triton X-100, все же существенно ниже, чем для многоэлементного стандартного раствора.

Необходимо также отметить, что при использовании данного способа прободопготовки наблюдается расхождение в результатах определения некоторых элементов. Вероятнее всего, это связано с потерями части летучих элементов в процессе высушивания прободержателя с нанесенной суспензией. Расхождение для K и Sr мы связываем с нестабильностью суспензии, поэтому суспензирование не является подходящим способом прободопготовки.

При дальнейших исследованиях суспензированных образцов мы использовали Triton X-100.

Применение кислотного разложения. Далее исследовали образцы, подвергнутые частичному или полному кислотному разложению. Для частичного кислотного разложения на излучатель, полученный описанным выше способом, наносили 10 мкл концентрированной HNO₃. Пример спектра такого образца представлен на рис. 3.

При сравнении рис. 2 и 3 видно, что для образца после частичного кислотного разложения интенсивность линий Cl, Br и J значительно ниже, однако зна-

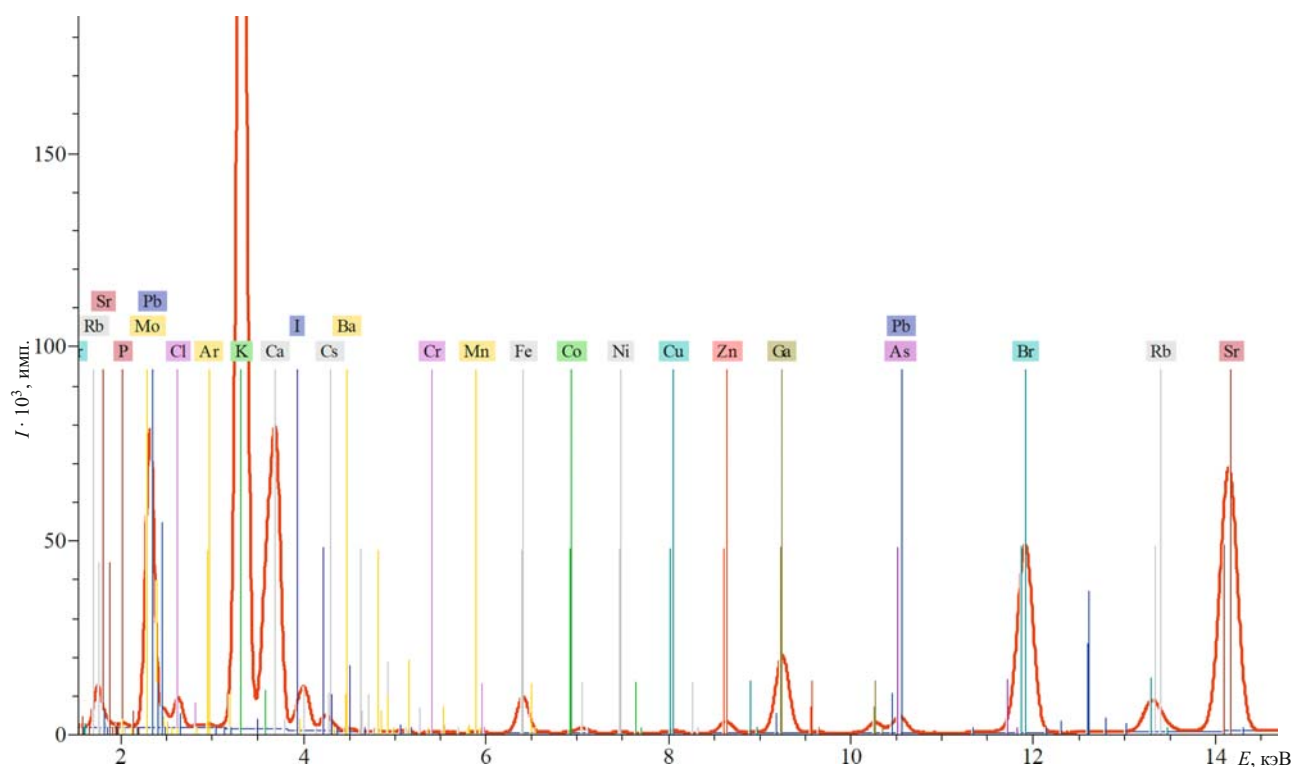


Рис. 3. Спектр образца ламинарии в виде суспензии после частичного кислотного разложения

чимого уменьшения интенсивности фонового сигнала не наблюдается.

Для полного кислотного разложения образцы водорослей обрабатывали азотной кислотой в микроволновой печи. При этом происходит полная минерализация пробы. Пример спектра образца водорослей после полного кислотного разложения представлен на рис. 4.

Результаты анализа водорослей после различных вариантов пробоподготовки и значения коэффициента вариации (V) внутрилабораторной прецизионности приведены в табл. 2 и 3.

Частичное разложение пробы (добавление азотной кислоты) приводит к снижению коэффициента вариации для ряда определяемых элементов. Это объясняется понижением уровня фонового сигнала и, соответственно, повышением отношения сигнал – шум.

Таблица 1. Результаты и воспроизводимость определения элементов в образце ламинарии методом РФА ПВО

Определяемый элемент	Стандартный раствор		Суспензия, стабилизированная додецилсульфатом натрия		Суспензия, стабилизированная Triton X-100	
	$\omega \cdot 10^7, \%$	$V, \%$	$\omega, \%$	$V, \%$	$\omega, \%$	$V, \%$
S	—	—	3,83	45	1,06	21
Cl	—	—	7,20	5,4	2,52	8,5
K	—	—	5,01	31	1,78	11
Ca	—	—	0,74	7,9	0,91	14
Ti	—	—	0,0032	189	0,0021	32
V	134	10	—	—	0,00023	15
Cr	113	7,5	0,00027	45	0,00022	25
Mn	115	7,3	0,0015	106	0,0033	10
Fe	124	5,3	0,059	132	0,027	25
Co	113	7,7	—	—	0,0016	16
Ni	113	5,9	0,00052	104	0,00057	87
Cu	116	6,4	0,00049	26	0,00040	53
Zn	121	5,1	0,0056	53	0,0039	12
Br	—	—	0,063	2,7	0,064	10
Sr	—	—	0,12	20	0,057	15
I	—	—	0,68	35	0,093	27
Pb	123	7,3	—	—	0,011	10

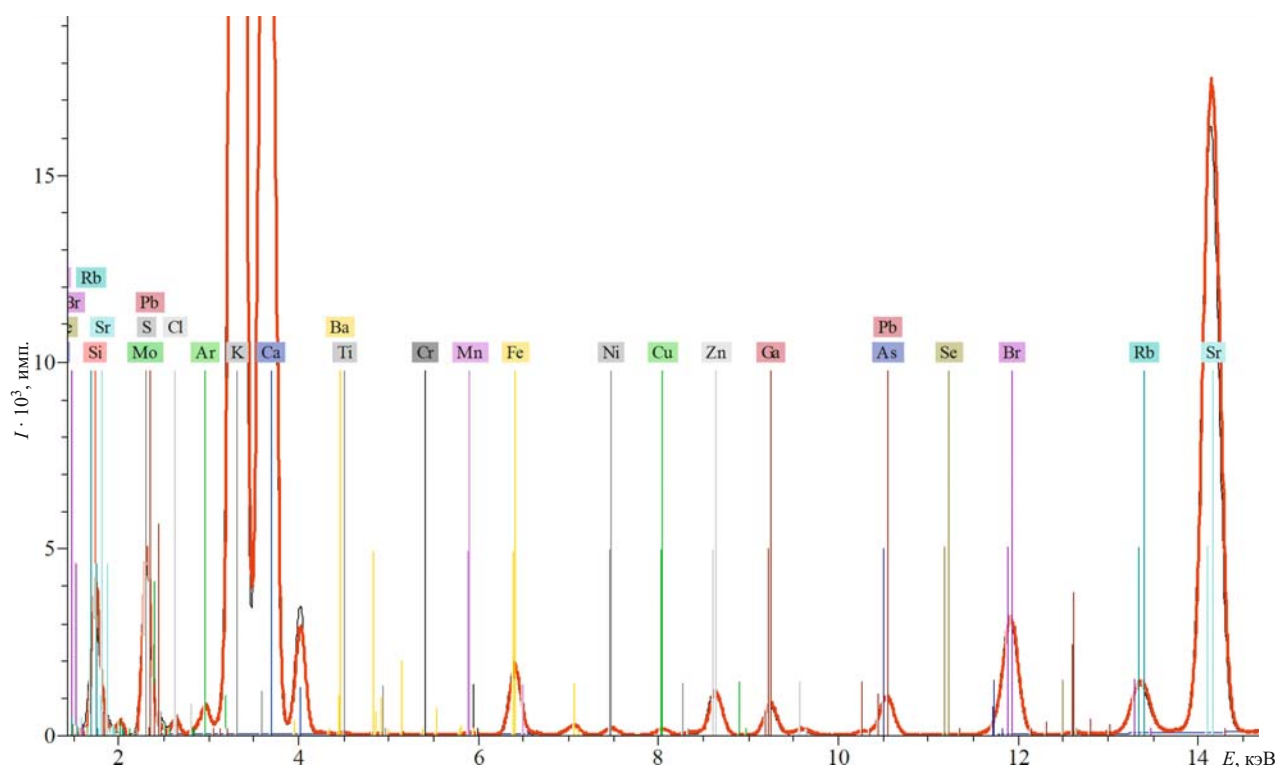


Рис. 4. Спектр образца ламинии после полного кислотного разложения

Содержание летучих элементов (Cl, Br, I) в результате кислотной обработки уменьшается, а коэффициент вариации увеличивается. Это связано с их потерями при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой. При полной минерализации образца значения коэффициента вариации еще более низкие. Кроме того, снижение уровня фонового рассеяния приводит к

уменьшению предела обнаружения большинства элементов. Вследствие этого в кислотной вытяжке водорослей можно определять ряд металлов, не обнаруживаемых в суспензиях.

Таким образом, полное кислотное разложение улучшает воспроизводимость результатов определе-

Таблица 2. Результаты анализа водорослей (фукус)

Определяемый элемент	Вытяжка (полная минерализация)		Суспензия		Частичное разложение (суспензия с добавлением азотной кислоты)	
	ω, %	V, %	ω, %	V, %	ω, %	V, %
S	1,84	2,2	1,07	6,9	0,97	15
Cl	0,031	7,1	2,52	8,5	0,33	9,5
K	2,65	1,3	2,05	7,0	1,77	11
Ca	0,84	0,43	0,87	6,5	0,90	14
Ti	0,00060	30	0,0014	20	0,0016	18
V	$7,53 \cdot 10^{-5}$	35	0,00020	6,8	0,00022	15
Cr	0,00024	6	$7,84 \cdot 10^{-5}$	37	0,00021	25
Mn	0,0049	1,5	0,0031	7,0	0,0032	10
Fe	0,013	2,3	0,025	18	0,024	8,1
Co	0,00042	4,5	0,0018	6,2	0,0015	16
Ni	0,0064	1,5	0,00025	13	0,00034	12
Cu	0,0049	1,2	0,00039	9	0,00031	19
Zn	0,0062	0,72	0,0037	4,9	0,0039	12
Br	0,0058	5,4	0,064	10	0,049	17
Rb	—	—	0,00028	8,4	0,00026	2
Sr	0,073	1,7	0,054	8,8	0,053	4,7
I	0,00043	71	0,11	10	0,087	5,9
Ba	0,00097	15	—	—	—	—
Pb	0,0040	1,2	0,0035	10	0,010	10

Таблица 3. Результаты анализа водорослей (ламинария)

Определяемый элемент	Вытяжка (полная минерализация)		Суспензия		Частичное разложение (суспензия с добавлением азотной кислоты)	
	ω, %	V, %	ω, %	V, %	ω, %	V, %
S	0,65	11	0,87	2,0	0,92	13
Cl	0,049	10	11,8	1,8	1,24	14
K	8,29	6,1	8,28	1,9	8,58	13
Ca	0,76	5,6	0,86	2,0	0,88	6,2
Ti	0,00044	46	—	—	—	—
V	0,00020	46	—	—	—	—
Cr	0,00010	44	—	—	—	—
Mn	0,00081	11	0,0017	3,5	0,0019	3,1
Fe	0,017	2,3	0,022	3,4	0,021	3,0
Co	0,00014	47	0,00024	13	0,00019	25
Ni	0,0012	3,2	0,0012	2,5	0,0012	6,9
Cu	0,00097	3,4	0,0011	5,3	0,0011	6,6
Zn	0,0062	1,9	0,0064	1,3	0,0062	3,3
As	0,0044	3,5	0,0046	3,6	0,0047	19
Br	0,013	7,7	0,13	1,7	0,071	8,1
Rb	0,0040	4,3	0,0031	2,6	0,0029	11
Sr	0,071	1,1	0,072	2,5	0,074	7,8
I	0,0049	35	0,32	0,94	0,19	54
Ba	0,0010	31	0,0023	52	0,0023	41
Pb	0,00021	30	—	—	—	—

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов (мг/кг) в образцах ламинарии

Определяемый элемент	Суспензия	Частичное разложение (суспензия с добавлением азотной кислоты)	Вытяжка (полная минерализация)
K	8,3	7,7	4,4
Ca	6,0	5,0	3,6
Ti	3,3	2,6	1,8
V	2,3	1,6	1,3
Cr	1,3	1,0	0,9
Mn	0,9	0,8	0,8
Fe	0,7	0,6	0,6
Co	0,5	0,4	0,5
Ni	0,3	0,3	0,4
Cu	0,3	0,3	0,4
Zn	0,3	0,3	0,3
Sr	0,4	0,4	0,2
Pb	0,7	0,7	0,5

ния микроэлементного состава водорослей при существенном снижении экспрессности анализа.

С помощью программного обеспечения спектрометра рассчитали пределы обнаружения некоторых элементов при разных способах пробоподготовки. Сравнение полученных результатов (табл. 4) показывает, что для K, Ca, Ti, V, Sr, Pb Cr, Mn и Sr предел обнаружения ниже в случае полного кислотного разложения, для Fe, Co, Zn он существенно не изменяется, а для Cu и Ni предел обнаружения в случае полного кислотного разложения выше. Таким образом, полное кислотное разложение является предпочтительным методом пробоподготовки как с точки зрения преде-

лов обнаружения большинства элементов, так и с точки зрения внутрилабораторной воспроизводимости. Полученные пределы обнаружения сопоставимы с достигаемыми методом ИСП-АС и уступают пределам обнаружения методов ААС и ИСП-МС.

Таким образом, для определения элементного состава водорослей методом РФА ПВО рекомендуется использовать полное кислотное разложение в микроволновой печи. Такой вариант пробоподготовки улучшает внутрилабораторную воспроизводимость результатов и понижает пределы обнаружения ряда определяемых элементов. Для большинства исследованных элементов предел обнаружения составляет 0,3 – 0,6 мг/кг.

При анализе образцов водорослей-макрофитов в виде суспензии предпочтительно использовать в качестве стабилизатора Triton X-100.

Определение в образцах водорослей элементов, образующих легколетучие соединения (Cl, Br, I, Hg), методом РФА ПВО нецелесообразно.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика».

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин В. Б., Сысо А. И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. — Новосибирск: СО РАН, 2001. — 229 с.
2. Рахманин Ю. А., Семенова В. В., Москвин А. В. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / Под ред. Ю. А. Рахманина. 2-е изд., доп. и перераб. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 736 с.

3. Бурак В. Е., Васин В. К. Анализ методов определения содержания тяжелых металлов в растительных образцах / Наука и техника транспорта. Серия: Безопасность жизнедеятельности на транспорте. 2011. № 3. С. 36 – 38.
4. Nečemer M., Kump P., Ščančar J., et al. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. N 11. P. 1240 – 1247.
5. Фронтасьева М. В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни / Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2011. Т. 42. № 2. С. 636 – 701.
6. Гурьев А. М., Юсубов М. С., Калинин Г. И., Цыбукова Т. Н. Элементный состав аира болотного (*Acorus calamus* L.) / Химия растительного сырья. 2003. № 2. С. 45 – 48.
7. Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12 – 22.
8. Халиева З. М., Булатова А. Р. Микроэлементный состав *Polygonum aviculare* L. в различных экологических условиях / Наука Красноярск. 2012. Т. 5. № 5. С. 84 – 87.
9. Субботина М. А. Минеральный состав и показатели безопасности семян сосны кедровой сибирской / Вестн. КрасГАУ. Серия: Технология переработки. 2009. № 5. С. 174 – 177.
10. Гравель И. В., Самылина И. А., Сухоруков Ф. В., Земцова Н. П. Эколого-фармацевтический анализ плодов калины / Микроэлементы в медицине. 2005. Т. 3. № 6. С. 53 – 55.
11. Струсовская О. Г., Буюклинская О. В. Определение элементного состава некоторых лекарственных растений Соловецких островов / Изв. Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 1(8). С. 2038 – 2040.
12. Коженкова С. И., Чернова Е. Н., Шулькин В. М. Микроэлементный состав зеленой водоросли *Ulva fenestrata* из залива Петра Великого Японского моря / Биология моря. 2006. Т. 32. № 5. С. 346 – 352.
13. Брыкалов А. В., Головкина Е. М., Белик Е. В., Бостанова Ф. А. Исследование физиологически активных соединений в препарате из эхинаеи пурпурной / Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 89 – 91.
14. Барсуков В. И., Остапенко О. А. Определение микроэлементов в биообъектах растительного и животного происхождения / Вестн. ТГТУ. 2013. Т. 19. № 2. С. 413 – 417.
15. Вершинина С. Э., Вершинин К. Е., Кравченко О. Ю. и др. Элементный состав лишайников р. *Cetraria* Ach. из различных регионов России / Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 141 – 146.
16. Куликова Н. Н., Сайбаталова Е. В., Козырева Е. И. Химический элементный состав *Ulothrix zonata* (Web. et Mohr) Kütz залива Большие коты оз. Байкал / Вестн. молодых ученых. 2010. № 7. С. 5 – 10.
17. Margui E., Queralt I., Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material / TrAC — Trends Anal. Chem. 2009. Vol. 28. N 3. P. 362 – 372.
18. Wobrauschek P. Total reflection x-ray fluorescence analysis — A review / X-Ray Spectrom. 2007. Vol. 36. N 5. P. 289 – 300.
19. West M., Ellis A. T., Potts P. J., et al. Atomic Spectrometry Update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / J. Anal. Atom. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 9. P. 1706 – 1755.
20. Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M. Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis / J. Anal. Atom. Spectrom. 2017. Vol. 32. N 1. P. 11 – 57.
21. Гуничева Т. Н., Чупарина Е. В., Белоголова Г. А. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов / Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 1. С. 59 – 64.
22. Чупарина Е. В., Айсуева Т. С., Жапова О. И., Анцупова Т. П. Определение металлов Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba и Pb в лекарственных растениях методом рентгенофлуоресцентного анализа / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 1 – 2. С. 2 – 4.
23. Chuparina E. V., Aisueva T. S. Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by X-ray fluorescence spectrometry / Environ. Chem. Lett. 2011. DOI 10.1007/s10311-009-0240-z.
24. Мартынов А. М., Чупарина Е. В. Фиалка песчаная — новый источник макро- и микроэлементов / Сибирский мед. журн. 2008. № 3. С. 98 – 99.
25. Рощина И. А., Кузьмина Т. Г., Богданова И. В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ проб растительного происхождения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 9. С. 22 – 26.
26. Чупарина Е. В., Мартынов А. М. Применение неdestructивного РФА для определения элементного состава лекарственных растений / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 399 – 405.
27. Чупарина Е. В., Гуничева Т. Н., Белоголова Г. А., Мятяшенко Г. В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения распределений химических элементов в разных частях растений (на примере топинамбура) / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 405 – 409.
28. Ревенко А. Г. Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода анализа растительных материалов и угля / Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 4. С. 316 – 328.
29. Коломиец Н. Э., Туева И. А., Мальцева О. А. и др. Оценка перспективности некоторых видов лекарственного растительного сырья с точки зрения их экологической чистоты / Химия растительного сырья. 2004. № 4. С. 25 – 28.
30. Khuder A., Sawan M. Kh., Karjou J., Razouk A. K. Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2009. Vol. 64. N 7. P. 721 – 725.
31. Bilo F., Borgese L., Dalipi R., et al. Elemental analysis of tree leaves by total reflection X-ray fluorescence: New approaches for air quality monitoring / Chemosphere. 2017. Vol. 178. P. 504 – 512.
32. Höhner R., Tabatabaei S., Kunz H.-H., Fittschen U. A rapid total reflection X-ray fluorescence protocol for micro analyses of ion profiles in *Arabidopsis thaliana* / Spectrochim. Acta. Part B. 2016. Vol. 125. P. 159 – 167.
33. Dalipi R., Margui E., Borgese L., Depero L. E. Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / Food Chem. 2017. Vol. 218. P. 348 – 355.

REFERENCES

1. Il'in V. B., Syso A. I. Microelements and heavy metals in soils and plants of the Novosibirsk Region. — Novosibirsk: SO RAN, 2001. — 229 p. [in Russian].
2. Rakhmanin Yu. A., Semenova V. V., Moskvina A. V. Hygienic standards of chemical substances in the environment. 2nd edition. — St. Petersburg: NPO «Professional», 2006. — 736 p. [in Russian].
3. Burak V. E., Vasin V. K. Analysis of methods for determining the content of heavy metals in plant samples / Nauka Tekh. Transp. Ser. Bezopasn. Zhiznedeyat. Transp. 2011. N 3. P. 36 – 38 [in Russian].
4. Nečemer M., Kump P., Ščančar J., et al. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. N 11. P. 1240 – 1247.
5. Frontas'eva M. V. Neutron activation analysis in life sciences / Fiz. Élement. Chast. Atomn. Yadra. 2011. Vol. 42. N 2. P. 636 – 701 [in Russian].
6. Gur'ev A. M., Yusubov M. S., Kalinkina G. I., Tsybukova T. N. Elemental composition of *calamus aureus* (*Acorus calamus* L.) / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2003. N 2. P. 45 – 48 [in Russian].
7. Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A. The use of the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma in elemental analysis of environmental objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 1. P. 12 – 22 [in Russian].
8. Khalieva Z. M., Bulatova A. R. Microelement composition of *Polygonum aviculare* L. in various environmental conditions / Nauka Krasnoyarsk. 2012. Vol. 5. N 5. P. 84 – 87 [in Russian].
9. Subbotina M. A. Mineral composition and safety indices of pine cedar Siberian seeds / Vestn. KrasGAU. Ser. Tekhnol. Pererab. 2009. N 5. P. 174 – 177 [in Russian].
10. Gravel' I. V., Samylin I. A., Sukhorukov F. V., Zemtsova N. P. Ecological and pharmaceutical analysis of fruits of the viburnum / Mikroelementy Medits. 2005. Vol. 3. N 6. P. 53 – 55 [in Russian].
11. Strusovskaya O. G., Buyuklinskaya O. V. Determination of the elemental composition of some medicinal plants of the Solovetsky Islands / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. 2011. Vol. 13. N 1(8). P. 2038 – 2040 [in Russian].

12. **Kozhenkova S. I., Chernova E. N., Shul'kin V. M.** Microelement composition of green alga *Ulva fenestrata* from the Peter the Great Bay of the Sea of Japan / Biol. Morya. 2006. Vol. 32. N 5. P. 346 – 352 [in Russian].
13. **Brykalov A. V., Golovkina E. M., Belik E. V., Bostanova F. A.** Investigation of physiologically active compounds in the preparation from purple *Echinacea* / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2008. N 3. P. 89 – 91 [in Russian].
14. **Barsukov V. I., Ostapenko O. A.** Determination of microelements in bioobjects of plant and animal origin / Vestn. TGTU. 2013. Vol. 19. N 2. P. 413 – 417 [in Russian].
15. **Vershinina S. É., Vershinin K. E., Kravchenko O. Yu., et al.** Elemental composition of lichens of *Cetraria* Ach. genus from different regions of Russia / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2009. N 1. P. 141 – 146 [in Russian].
16. **Kulikova N. N., Saibatalova E. V., Kozyreva E. I.** Chemical elemental composition of *Ulothrix zonata* (Web. Et Mohr) Kütz of the Gulf Large cats of the lake Baikal / Vestn. Molod. Uchen. 2010. N 7. P. 5 – 10 [in Russian].
17. **Marguí E., Queralt I., Hidalgo M.** Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material / TrAC — Trends Anal. Chem. 2009. Vol. 28. N 3. P. 362 – 372.
18. **Wobrauschek P.** Total reflection x-ray fluorescence analysis — A review / X-Ray Spectrom. 2007. Vol. 36. N 5. P. 289 – 300.
19. **West M., Ellis A. T., Potts P. J., et al.** Atomic Spectrometry Update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / J. Anal. Atom. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 9. P. 1706 – 1755.
20. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update—a review of advances in environmental analysis / J. Anal. Atom. Spectrom. 2017. Vol. 32. N 1. P. 11 – 57.
21. **Gunicheva T. N., Chuparina E. V., Belogolova G. A.** Evaluation of the suitability of standard samples biological materials for calibration in direct X-ray fluorescence analysis of plant materials / Analit. Kontrol'. 2001. Vol. 5. N 1. P. 59 – 64 [in Russian].
22. **Chuparina E. V., Aisueva T. S., Zhapova O. I., Antsupova T. P.** Determination of metals Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba and Pb in medicinal plants by X-ray fluorescence analysis / Analit. Kontrol'. 2008. Vol. 12. N 1 – 2. P. 2 – 4 [in Russian].
23. **Chuparina E. V., Aisueva T. S.** Determination of heavy metal levels in medicinal plant *Hemerocallis minor* Miller by X-ray fluorescence spectrometry / Environ. Chem. Lett. 2011. DOI 10.1007/s10311-009-0240-z.
24. **Martynov A. M., Chuparina E. V.** A sandy violet is a new source of macro- and microelements / Sib. Med. Zh. 2008. N 3. P. 98 – 99 [in Russian].
25. **Roshchina I. A., Kuz'mina T. G., Bogdanova I. V.** X-ray fluorescence analysis of samples of plant origin / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 9. P. 22 – 26 [in Russian].
26. **Chuparina E. V., Martynov A. M.** Application of nondestructive X-ray fluorescence analysis to determine the element composition of medicinal plants / Zh. Analit. Khim. 2011. Vol. 66. N 4. P. 399 – 405 [in Russian].
27. **Chuparina E. V., Gunicheva T. N., Belogolova G. A., Matyashenko G. V.** Application of X-Ray fluorescence analysis for studying chemical distributions in different plant parts, exemplified by artichoke / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 4. P. 405 – 409 [in Russian].
28. **Revenko A. G.** Application of the X-ray spectral fluorescence method for the analysis of plant materials and coal / Analit. Kontrol'. 2000. Vol. 4. N 4. P. 316 – 328 [in Russian].
29. **Kolomiets N. É., Tueva I. A., Mal'tseva O. A., et al.** Estimation of the prospects of some types of herbal medicinal raw materials from the point of view of their ecological purity / Khimiya Rastit. Syr'ya. 2004. N 4. P. 25 – 28 [in Russian].
30. **Khuder A., Sawan M. Kh., Karjou J., Razouk A. K.** Determination of trace elements in Syrian medicinal plants and their infusions by energy dispersive X-ray fluorescence and total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2009. Vol. 64. N 7. P. 721 – 725.
31. **Bilo F., Borgese L., Dalipi R., et al.** Elemental analysis of tree leaves by total reflection X-ray fluorescence: New approaches for air quality monitoring / Chemosphere. 2017. Vol. 178. P. 504 – 512.
32. **Höhner R., Tabatabaei S., Kunz H.-H., Fittschen U.** A rapid total reflection X-ray fluorescence protocol for micro analyses of ion profiles in *Arabidopsis thaliana* / Spectrochim. Acta. Part B. 2016. Vol. 125. P. 159 – 167.
33. **Dalipi R., Margui E., Borgese L., Depero L. E.** Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry / Food Chem. 2017. Vol. 218. P. 348 – 355.

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-21-23

УДК (UDC) 543.422.54.412.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИМЕДРОЛА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

© **Майя Магомедкаримовна Османова, Хамисат Ахмедовна Мирзаева**

Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия; e-mail: mrs.osmanova@yandex.ru

Статья поступила 4 апреля 2017 г.

Описан твердофазно-спектрофотометрический способ определения димедрола в лекарственных препаратах, основанный на его извлечении из раствора пенополиуретаном в виде ионного ассоциата с кислотным красителем сульфоназо. Предложенная методика совмещает в едином аналитическом цикле концентрирование и собственно анализ и позволяет определять димедрол без предварительного отделения ингредиентов, входящих в состав лекарственных форм. При найденном оптимальном значении $pH = 8$ методика характеризуется достаточной чувствительностью ($\epsilon = 12\,300$), воспроизводимостью и экспрессностью (время установления сорбционного равновесия при контакте фаз составляет порядка 60 мин).

Ключевые слова: твердофазная спектрофотометрия; димедрол; ионный ассоциат; пенополиуретан; кислотный краситель; сульфоназо.

DETERMINATION OF DIPHENHYDRAMINE HYDROCHLORIDE IN PHARMACEUTICALS USING SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY

© **Maya M. Osmanova and Khamisat A. Mirzaeva**

Dagestan State University, Makhachkala, Russia; e-mail: mrs.osmanova@yandex.ru

Submitted April 4, 2017.

A method for determination of diphenhydramine hydrochloride (DH) in pharmaceuticals using solid-phase spectrophotometry is presented. The method is based on DH extraction in the form of an ion associate with acidic dye (sulfonazo) from the solution on polyurethane foam.

Keywords: solid-phase spectrophotometry; diphenhydramine hydrochloride; ion associate; polyurethane foam; acid dye; sulfonazo.

Димедрол (β -диметиламиноэтилового эфира бензгидрола гидрохлорид, ДМ) широко используют в медицине в качестве противогистаминного, местноанестезирующего и спазмолитического средства.

Согласно действующей НТД и Государственной Фармакопее XI его аналитический контроль осуществляют методом неводного титрования хлорной кислотой и аргентометрически [1]. Практическое применение этих методов ограничено необходимостью отделения димедрола, а также недостаточной чувствительностью и субъективными погрешностями, связанными с визуальной индикацией конечной точки титрования.

Известна группа экстракционно-фотометрических методов определения димедрола в растворе, основанная на экстракции его ионных ассоциатов с красителями кислотного ряда [2, 3]. Общим недостатком этих методов являются невысокая чувствительность и трудоемкость, связанная с многократной экстракцией токсичными органическими растворителями. Наиболее перспективными являются методы, основанные на измерении светопоглощения бутанольных экстрактов

ионных ассоциатов димедрола с азокрасителями, в том числе, с сульфоназо [3, 4]. Однако отсутствуют данные по твердофазно-спектрофотометрическому (ТФС) определению димедрола с указанным реагентом.

Твердофазная спектрофотометрия является современным гибридным методом анализа, рационально сочетающим концентрирование и последующее фотометрическое определение в фазе сорбента.

Мы впервые обратили внимание на возможность применения метода ТФС, основанного на измерении светопоглощения извлеченных из растворов на твердую фазу сорбента окрашенных соединений, для анализа лекарственных препаратов [5].

Цель данной работы — изучение условий сорбционного извлечения димедрола из растворов в виде ионного ассоциата с азокрасителем сульфоназо (СФН) неполимеризованным пенополиуретаном (ППУ) и разработка на этой основе твердофазно-спектрофотометрического метода определения димедрола в лекарственных препаратах.

Выбор пенополиуретана в качестве сорбента обусловлен высокой эффективностью сорбционного кон-

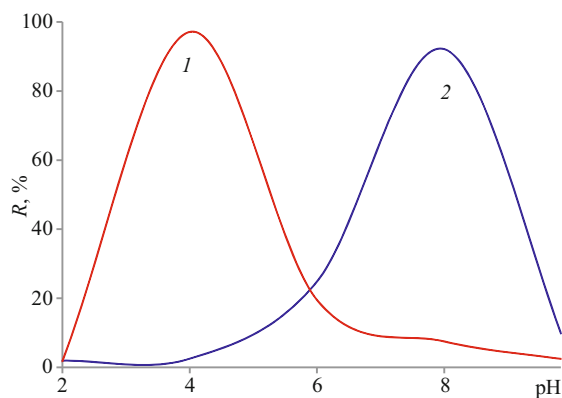


Рис. 1. Зависимость степени извлечения СФН (1) и ионного ассоциата СФН-ДМ (2) от pH

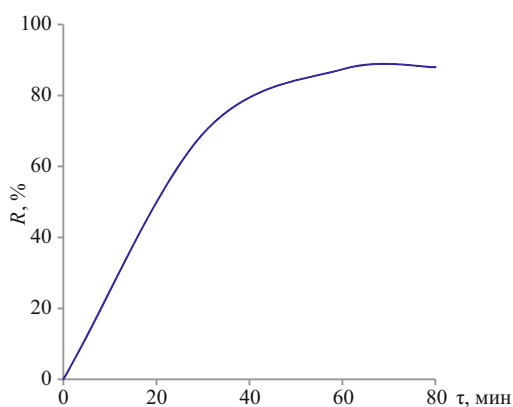


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионного ассоциата СФН-ДМ от времени

центрирования, универсальностью, химической и механической устойчивостью, относительной дешевизной и доступностью. Отсутствие собственной окраски и возможность модифицирования хелатообразующими реагентами делают перспективным использование ППУ в методах твердофазной спектрофотометрии и визуальных тест-методах [6].

к экспериментальной часть. Исходные растворы СФН ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ДМ ($3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных. Кислотность растворов контролировали с помощью pH-метра иономера «Эксперт-001». Оптическую плотность сорбатов измеряли с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Россия).

Сорбент — пенополиуретан на основе простых эфиров — использовали в виде таблеток толщиной 1 см, диаметром 2 см и массой 0,04–0,05 г, которые выбивали при помощи металлического пробойника из промышленного листа полимера. Для перемешивания раствора с сорбентом использовали перемешивающее устройство LS-220.

Методика эксперимента. В мерных колбах объемом 25 мл получали ионный ассоциат СФН-ДМ

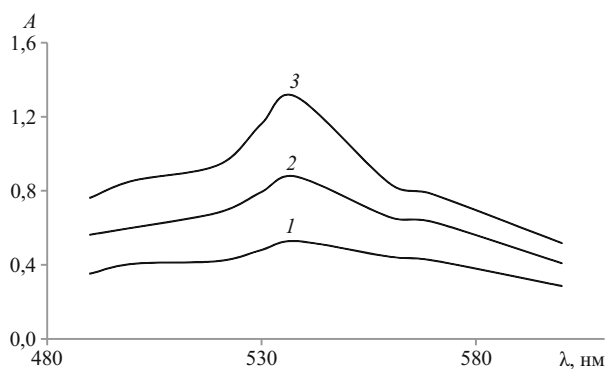


Рис. 3. Спектр поглощения таблеток ППУ после сорбции ионного ассоциата СФН-ДМ при различных концентрациях димедрола (мг/мл): 1 — 0,08; 2 — 0,24; 3 — 0,4

(pH 8), переносили в стеклянную склянку, куда помещали таблетку ППУ и перемешивали в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Таблетку вынимали и отжимали между листами фильтровальной бумаги, высушивали и измеряли оптическую плотность сорбата.

Качественно о степени сорбируемости ионного ассоциата судили по изменению цвета белой таблетки ППУ в процессе сорбции.

Количественно сорбцию оценивали по величине степени извлечения (R , %), которую рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 и C — концентрации димедрола в растворе до и после сорбции соответственно.

Важным фактором, влияющим на сорбцию, является кислотность водной фазы. Установлено, что чистый краситель сорбируется на ППУ до pH 7, а ионный ассоциат — до pH 10, поэтому для анализа выбрано значение pH 8, так как исключается сорбция СФН (рис. 1). Сорбционное равновесие достигается при 60-минутном контакте фаз (рис. 2).

Из спектров поглощения сорбатов ППУ-[СФН-ДМ], представленных на рис. 3, следует, что максимальное светопоглощение наблюдается при 538 нм. С увеличением концентрации димедрола спектры симбатно гиперхромно смещаются с постоянным максимумом поглощения, что свидетельствует об отсутствии ступенчатого равновесия и извлечении димедрола в одной и той же форме. Окраска сорбатов интенсивна и подчиняется закону светопоглощения в диапазоне концентраций димедрола от 0,05 до 0,5 мг/мл.

Разработан новый твердофазно-спектрофотометрический метод определения димедрола путем обработки раствора окрашенного ионного ассоциата белой таблеткой пенополиуретана с последующим фотометрированием сорбата ППУ-[СФН-М] [7]. Концентрацию димедрола определяли по предварительно построенному градуировочному графику (рис. 4).

Результаты определения димедрола в лекарственных формах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Лекарственная форма	Содержание, мг	Найдено	S_r
Tab. dimedroli	50	$50,1 \pm 2,0$	0,033
Sol. dimedroli	10	$9,89 \pm 0,14$	0,012

Построение градуировочного графика. В ряд мерных колб объемом 25 мл вносили 0,4; 0,6; 1; 2; 4; 6; 8; 10 мл раствора димедрола с концентрацией 1 мг/мл и по 10 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора сульфоназо. Устанавливали оптимальную кислотность $pH = 8$ и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой. Затем полученные растворы переносили в баночки для встряхивания, куда помещали подготовленные таблетки пенополиуретана, которые прижимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на перемешивающем устройстве LS-220 в течение часа.

Определение димедрола в растворах для инъекций. Содержимое ампул разбавляли в 50 раз. Аликвотную часть полученного раствора (5 мл) обрабатывали по схеме построения градуировочного графика.

Определение димедрола в таблетках. Предварительно определив среднюю массу таблетки, навеску порошка растертых таблеток переносили в колбу на 100 мл и растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. После полного растворения навески для отделения малорастворимых включений раствор фильтровали через сухой фильтр (синяя лента) в мерную колбу объемом 100 мл и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть (5 – 10 мл) полученного раствора обрабатывали по схеме построения градуировочного графика.

По разработанной методике определяли димедрол в таблетках и в растворе для инъекций. Результаты статической обработки данных приведены в таблице.

Таким образом, разработан новый твердофазно-спектрофотометрический метод определения димедрола, в котором совмещаются в едином аналитическом цикле концентрирование и собственно анализ. Предложенная методика позволяет определять димедрол без отделения ингредиентов, входящих в состав лекарственных форм и отличается достаточной чувствительностью ($\varepsilon = 12\,300$), воспроизводимостью и экспрессностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная фармакопея СССР. — М.: Медицина, 1986. С. 1080.
2. Мамина Е. А., Болотов В. В., Бондарь В. С. Использование азокрасителя на основе теofilлидина для химико-токсикологического анализа димедрола, промедола, фентанила и циклодола / Химико-фармацевтический журнал. 2002. Т. 36. № 5. С. 46 – 49.
3. Мирзаева Х. А., Ахмедова М. С., Рамазанов А. Ш., Ахмедов С. А. Экстракционно-фотометрическое определение димедрола и папаве-

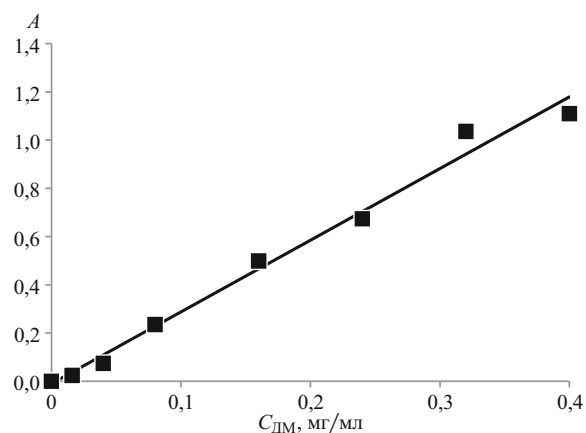


Рис. 4. Градуировочный график для определения ДМ методом ТФС ($\lambda = 538$ нм)

- рина в лекарственных формах / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 245 – 249.
4. Пат. 2237237 РФ G 01 N 21/78. Определение димедрола или папаверина / Ахмедова М. С., Мирзаева Х. А., Рамазанов А. Ш.; заявитель и патентообладатель Дагестанский государственный университет. — заявл. 04.12.2002, опублик. 27.09.2004.
 5. Мирзаева Х. А., Кимпаева М. М. Применение спектроскопии диффузного отражения для количественного определения димедрола / «Ломоносов-2013»: материалы международного молодежного форума. 08 – 12 апреля 2013 г. Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова.
 6. Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 180 – 194.
 7. Пат. 2498295 РФ G 01 N 31122. Определение димедрола / Кимпаева М. М., Мирзаева Х. А.; заявитель и патентообладатель Дагестанский государственный университет. — заявл. 05.10.2012, опублик. 10.11.2013.

REFERENCES

1. USSR State Pharmacopoeia. — Moscow: Meditsina, 1986. P. 1080 [in Russian].
2. Mamina E. A., Bolotov V. V., Bondar' V. S. The use of azo dye based on teofilina for chemical and toxicological analysis of diphenhydramine, promedol, fentanyl and cyclodolum / Khim.-farm. zh. 2002. Vol. 36. N 5. P. 46 – 49 [in Russian].
3. Mirzaeva Kh. A., Akhmedova M. S., Ramazanov A. Sh., Akhmedov S. A. Extraction-photometric determination of dimedrol and papaverine in pharmaceutical dosage forms / J. Anal. Shem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 215 – 218.
4. RF Pat. No. 2237237 G 01 N 21/78. Determination of diphenhydramine hydrochloride, or papaverine / Akhmedova M. S., Mirzaeva Kh. A., Ramazanov A. Sh.; applicant and owner Dagestanskii gosudarstvennyi universitet. — appl. 04.12.2002, publ. 27.09.2004 [in Russian].
5. Mirzaeva Kh. A., Kimpaeva M. M. Application of diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative determination of diphenhydramine / «Lomonosov-2013»: materials of the international youth forum. April 08 – 12, 2013. Moscow, M. V. Lomonosov Moscow State University [in Russian].
6. Dmitrienko S. G., Zolotov Yu. A. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications / Rus. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 2. P. 159 – 174.
7. RF Pat. No. 2498295 G 01 N 31122. Determination of diphenhydramine hydrochloride / Kimpaeva M. M., Mirzaeva Kh. A.; applicant and owner Dagestanskii gosudarstvennyi universitet. — appl. 05.10.2012, publ. 10.11.2013 [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

Физические методы
исследования и контроля

Physical methods
of investigation and monitoring

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-24-28

УДК (UDC) 539.22:539.32

ИНВАРИАНТЫ ХАРАКТЕРИСТИК УПРУГИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ

© Виктор Васильевич Красавин¹, Алексей Викторович Красавин²

¹ Ковровская государственная технологическая академия, г. Ковров, Россия; e-mail: v.v.krasavin@yandex.ru

² Королевский колледж Лондона, г. Лондон, Великобритания; e-mail: alexey.krasavin@kcl.ac.uk

Статья поступила 4 мая 2017 г.

На основе разработанной методики, заключающейся в преобразовании тензора коэффициентов упругой податливости в главных осях к новой произвольной системе координат с последующим использованием углов Эйлера, для кубических монокристаллов получены в явном виде уравнения компонентов матрицы коэффициентов упругой податливости для произвольных кристаллографических направлений, определяемых углами Эйлера. Углы Эйлера применяли следующим образом: поворот вокруг гексагональной оси z (азимутальный угол α), наклон гексагональной оси до произвольного положения z' (полярный угол β), поворот вокруг нового положения оси z' (угол направления сдвига γ). Анализ полученных уравнений для компонентов матрицы коэффициентов упругой податливости кубических монокристаллов выявил инвариантные комбинации компонентов, на основе которых найдены связи между кубической решеткой и техническими характеристиками упругих свойств монокристаллов металлов (модулем Юнга в произвольном кристаллографическом направлении, модулями сдвига и коэффициентами Пуассона в плоскости, перпендикулярной выбранному кристаллографическому направлению, модулем сдвига при кручении вокруг этого направления и др.). Справедливость полученных зависимостей проверяли расчетами для различных произвольных кристаллографических направлений разных монокристаллов. Приведены расчеты для монокристаллов меди и никеля.

Ключевые слова: кубические монокристаллы; коэффициенты упругой податливости; модули упругости; связи модулей упругости.

INVARIANTS IN ELASTIC PROPERTIES OF METAL SINGLE CRYSTALS OF CUBIC SYMMETRY

© Victor V. Krasavin¹ and Alexey V. Krasavin²

¹ Department of Physics, The Kovrov State Technological Academy, Kovrov, Russia; e-mail: v.v.krasavin@yandex.ru

² Department of Physics, King's College London, University of London, UK; e-mail: alexey.krasavin@kcl.ac.uk

Submitted May 4, 2017.

The equations of the elastic compliance matrix components are derived for arbitrary crystallographic directions determined by the Euler angles for cubic single crystals using the approach [4] developed by the authors which consists in transformation of the elastic compliance tensor in the principal axes into an arbitrary coordinate system with subsequent use of the Euler angles. Euler's angles are applied in the following format: rotation around the hexagonal axis z (azimuth angle α), inclination of the hexagonal axis to an arbitrary position z' (polar angle β), rotation around the new position of z' axis (shear direction angle γ). Analysis of the equations derived for the components of elastic compliance matrix S'_{ij} for cubic single crystals revealed invariant combinations of the components which, in turn, revealed relations between technical characteristics of the elastic properties of cubic single crystals: Young's modulus along an arbitrary crystallographic direction, shear modulus and Poisson's coefficients in a plane perpendicular to the selected crystallographic direction, shear modulus under torsion around this direction, and others. The validity of the obtained relations is verified in the calculations done for arbitrary crystallographic directions and various cubic single crystals. Calculations for single crystals of copper and nickel are presented.

Keywords: cubic single crystals; elastic compliance; moduli of elasticity; coupling between moduli of elasticity.

Применяя монокристаллы металлов в качестве конструкционных материалов, можно получить более высокие прочностные и оптимальные упругие характеристики материала. Перспективно использование монокристаллического состояния материала, получаемого методами направленной кристаллизации, в машино- и приборостроении, в частности, при производстве упругих элементов, линий задержки и др. При этом необходимо знать поведение технических упругих характеристик (модулей Юнга E и сдвига G , коэффициента Пуассона ν) в зависимости от кристаллографических направлений монокристалла, а также соотношения между ними. Для изотропных сред такие инвариантные соотношения известны, например,

$$E = 2G(1 + \nu), \quad E = 3K(1 - 2\nu).$$

Цель работы — определение инвариантных соотношений между техническими характеристиками упругих свойств монокристаллов металлов с кубической решеткой путем получения в явном виде аналитических зависимостей характеристик упругости от кристаллографических направлений в монокристалле.

Согласно обобщенному закону Гука упругие свойства описываются с помощью тензоров четвертого ранга, связывающих тензоры напряжений σ_{ij} и деформаций ϵ_{kl} (первый индекс — направление нормали к площадке, на которую действует компонента напряжения (деформации), второй — направление компоненты напряжения (деформации)) [1]. Теория упругости устанавливает линейную связь между σ_{ij} и ϵ_{kl} , в которой коэффициент пропорциональности — тензор четвертого ранга C_{ijkl} :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3). \quad (1)$$

Линейную связь между тензорами ϵ_{ij} и σ_{kl} можно записать в обратной форме, более удобной для дальнейших расчетов:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3), \quad (2)$$

где S_{ijkl} — тензор коэффициентов упругой податливости.

Так как тензоры S_{ijkl} и $C_{kl ij}$ обратны друг другу, можно найти связь между их компонентами. Свойство симметрии дает возможность свернуть по парам индексов трехмерный тензор четвертого ранга S_{ijkl} до шестимерного тензора второго ранга S_{ij} и представить обобщенный закон Гука в матричной форме:

$$\epsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6), \quad (3)$$

где индексы $i, j = 1, 2, 3$ описывают нормальные напряжения и деформации по осям x, y, z , индексы $i, j = 4, 5, 6$ — сдвиговые напряжения и деформации в плоскостях yz, xz, xy ; S_{ij} — матрица коэффициентов упругой податливости (также симметрична, т.е. $S_{ij} =$

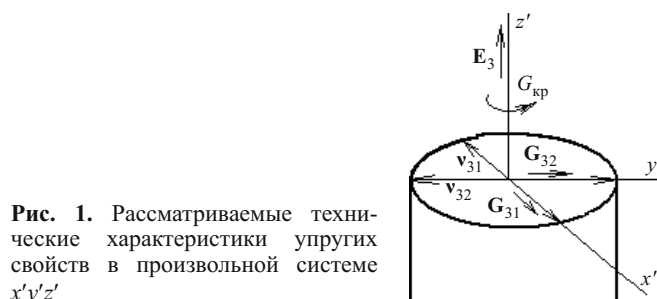


Рис. 1. Рассматриваемые технические характеристики упругих свойств в произвольной системе $x'y'z'$

$= S_{ji}$). Для кубических монокристаллов независимы в этой матрице только S_{11}, S_{12}, S_{44} .

Технические модули упругости выражали через компоненты матрицы S_{ij} . При этом практически значимые для расчета упругих деформаций технические характеристики исследовали в произвольном кристаллографическом направлении (рис. 1), а именно:

модуль Юнга — в кристаллографическом направлении, связанном с осью z' произвольно ориентированной системы отсчета $x'y'z'$:

$$E_3 = 1/S'_{33}$$

(здесь и далее знак «'» свидетельствует о том, что компонента S'_{33} принадлежит тензору в произвольной системе осей $x'y'z'$);

модули сдвига — в двух взаимно перпендикулярных направлениях плоскости, перпендикулярной z' :

$$G_{32} = 1/S'_{44}, \quad G_{31} = 1/S'_{44};$$

модуль сдвига (кручение) — при вращении вокруг выбранного кристаллографического направления z' [2]:

$$G_{кр}^{-1} = S'_{кр} = \frac{S'_{44} + S'_{55}}{2};$$

линейные коэффициенты Пуассона — в двух взаимно перпендикулярных направлениях плоскости, перпендикулярной z' :

$$\nu_{32} = -\frac{S'_{32}}{S'_{33}}, \quad \nu_{31} = -\frac{S'_{31}}{S'_{33}}.$$

Дополнительно анализировали коэффициент Пуассона как характеристику изменения площади сечения s в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения (двумерный коэффициент Пуассона):

$$\nu_s = -\frac{\Delta s/s}{2\Delta l/l} = -\frac{S'_{32} + S'_{31}}{2S'_{33}}.$$

Чтобы определить зависимость коэффициентов упругой податливости от произвольных кристаллографических направлений монокристалла и известных значений S_{11}, S_{12} и S_{44} , необходимо привести матрицу S_{ij} в главных осях кристалла, совпадающих с кристал-

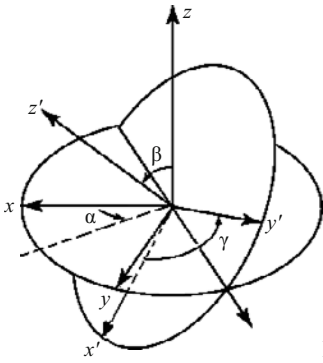


Рис. 2. Углы Эйлера

лографическими направлениями [100], [010], [001], к другим осям $x'y'z'$, связав, например, ось z' новой системы отсчета с выбранным кристаллографическим направлением. Для этого использовали правило преобразования тензоров к новым координатным осям [3]:

$$S'_{ijkl} = \alpha_{ip}\alpha_{jq}\alpha_{kr}\alpha_{ls}S_{pqrs}, \quad (4)$$

где S'_{ijkl} и S_{pqrs} — компоненты тензоров в системах координат $x'y'z'$ и xyz (главные оси монокристалла); α_{ip} , α_{jq} , α_{kr} , α_{ls} — косинусы углов между соответствующими осями «новой» и «старой» систем координат.

Определив с помощью такого преобразования компоненты тензора S'_{ijkl} , находим искомые характеристики упругости в произвольном кристаллографическом направлении:

$$\begin{aligned} S'_{33} = S'_{3333} &= S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) \times \\ &\times (\alpha_{31}^2 \alpha_{32}^2 + \alpha_{31}^2 \alpha_{33}^2 + \alpha_{32}^2 \alpha_{33}^2), \\ S'_{44} &= 4S'_{3232} = S_{44} + (4S_{11} - S_{44}) \times \\ &\times (\alpha_{31}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{32}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{33}^2 \alpha_{23}^2) + (8S_{12} + 2S_{44}) \times \\ &\times (\alpha_{31}\alpha_{21}\alpha_{32}\alpha_{22} + \alpha_{31}\alpha_{21}\alpha_{33}\alpha_{23} + \alpha_{32}\alpha_{22}\alpha_{33}\alpha_{23}), \\ S'_{32} &= S'_{3322} = S_{12} + (S_{11} - S_{12}) \times \\ &\times (\alpha_{31}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{32}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{33}^2 \alpha_{23}^2) + \\ &+ S_{44}(\alpha_{31}\alpha_{21}\alpha_{32}\alpha_{22} + \alpha_{31}\alpha_{21}\alpha_{33}\alpha_{23} + \alpha_{32}\alpha_{22}\alpha_{33}\alpha_{23}). \end{aligned}$$

Далее с помощью углов Эйлера [α (поворот вокруг z), β (вокруг y'), γ (поворот вокруг z')] (рис. 2), связанных с коэффициентами α_{ik} , определяли ориентацию исследуемых кристаллографических направлений [4, 5].

Угол α (см. рис. 2) — азимутальный, β — полярный угол сферической системы координат, в которой этими углами можно задать кристаллографическое направление z' . Угол γ указывает направление определения модуля сдвига и коэффициента Пуассона в плоскости, перпендикулярной выбранному кристаллографическому направлению z' .

Путем перехода к произвольной системе отсчета $x'y'z'$ и преобразований углов Эйлера получили в явном виде аналитические выражения для коэффициентов упругой податливости S'_{ij} в произвольном кристаллографическом направлении кубических кристаллов. Для компоненты S'_{33} матрицы коэффициентов упругой податливости, через которую выражается модуль Юнга в направлении z' , имеем:

$$S'_{33} = E_{33}^{-1} = S_{11} - 2S(\cos^2\alpha \sin^2\alpha \sin^4\beta + \cos^2\beta \sin^2\beta), \quad (5)$$

где $S = S_{11} - S_{12} - S_{44}/2$, S_{11} , S_{12} и S_{44} — компоненты матрицы коэффициентов упругой податливости в главных осях.

Компоненты матрицы S'_{jj} ($j = 4, 5$) коэффициентов упругой податливости, через которые выражаются модули сдвига в плоскости, перпендикулярной z' , зависят не только от углов α и β , но и от угла γ , указывающего направление сдвига. Для них преобразование Эйлера приводит к выражению

$$\begin{aligned} S'_{jj}(\alpha, \beta, \gamma) &= G^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = S_{44} + \\ &+ 8S[\sin^2\alpha \cos^2\alpha \sin^2\beta \cos^2\gamma + \\ &+ \frac{\sin\beta \sin(2\beta) \sin(4\alpha) \sin\gamma \cos\gamma}{8} + \\ &+ \sin^2\beta \cos^2\beta (1 - \sin^2\alpha \cos^2\alpha) \sin^2\gamma]. \end{aligned} \quad (6)$$

При этом надо иметь в виду, что γ отсчитывается от оси x' , а поворот вокруг z' на угол $\gamma = 90^\circ$ приводит к смене индексов в компоненте S'_{jj} , т.е.

$$S'_{jj}(\alpha, \beta, 0) = S'_{55}(\alpha, \beta), \quad S'_{jj}(\alpha, \beta, 90^\circ) = S'_{44}(\alpha, \beta).$$

Наконец, для последней необходимой для определения технических характеристик упругих свойств компоненты S'_{3j} ($j = 1, 2$), через которую выражаются поперечное сужение при растяжении, а следовательно, и коэффициенты Пуассона для выбранного кристаллографического направления, в результате преобразований имеем:

$$\begin{aligned} S'_{3j}(\alpha, \beta, \gamma) &= S_{12} + \\ &+ 2S[\sin^2\alpha \cos^2\alpha \sin^2\beta \cos^2\gamma + \\ &+ \frac{1}{8} \sin\beta \sin(2\beta) \sin(4\alpha) \sin\gamma \cos\gamma + \\ &+ \sin^2\beta \cos^2\beta (1 - \sin^2\alpha \cos^2\alpha) \sin^2\gamma]. \end{aligned} \quad (7)$$

Как и для (6), справедливым остается условие

$$S'_{3j}(\alpha, \beta, 0) = S'_{31}(\alpha, \beta), \quad S'_{3j}(\alpha, \beta, 90^\circ) = S'_{32}(\alpha, \beta).$$

Из полученных выражений можно сделать ряд важных выводов о поведении компонентов матрицы коэффициентов податливости при изменении кристаллографического направления и направлений сдвига. Во-первых, сумма компонентов S'_{jj} ($j = 4, 5$) матрицы коэффициентов упругой податливости для сдвига во взаимно перпендикулярных направлениях не зависит от угла γ . Это означает, что угловая анизотропия сдвига в плоскости, перпендикулярной произвольно выбранному кристаллографическому направлению, такова, что сумма коэффициентов упругой податливости сдвигу в любых двух взаимно перпендикулярных направлениях постоянна:

$$S'_{jj}(\alpha, \beta, \gamma) + S'_{jj}(\alpha, \beta, \gamma + 90^\circ) = 2S_{44} + 8S(\cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin^4 \beta + \cos^2 \beta \sin^2 \beta) = \text{const.}$$

Аналогичным свойством обладают и компоненты S'_{3j} ($j = 1, 2$), через которые выражается поперечное сужение при растяжении по z' :

$$S'_{3j}(\alpha, \beta, \gamma) + S'_{3j}(\alpha, \beta, \gamma + 90^\circ) = 2S_{12} + 2S(\cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin^4 \beta + \cos^2 \beta \sin^2 \beta) = \text{const.}$$

Через эти суммы для модуля сдвига при кручении $G_{\text{кр}}$ и коэффициента Пуассона, характеризующего изменение площади поперечного сечения при растяжении, можно записать:

$$G_{\text{кр}}^{-1} = S'_{\text{кр}} = \frac{S'_{44} + S'_{55}}{2} = S_{44} + 4S(\cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin^4 \beta + \cos^2 \beta \sin^2 \beta), \quad (8)$$

$$\nu_s = -\frac{S_{12} + S(\cos^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin^4 \beta + \cos^2 \beta \sin^2 \beta)}{S'_{33}}. \quad (9)$$

Во-вторых, из уравнений (6) и (7) следует, что в кубическом кристалле существуют два кристаллографических направления ($[001]$ и $[111]$, а также физически эквивалентные им направления), для которых коэффициенты сдвиговой податливости и линейные коэффициенты Пуассона в плоскости, им перпендикулярной, не зависят от γ , т.е. обладают свойством изотропии.

В-третьих, из анализа выражений следует, что существуют комбинации компонентов матрицы S'_{ij} коэффициентов упругой податливости, не зависящие от выбора кристаллографического направления. Таких независимых инвариантов, численные значения которых определяются комбинациями компонентов матрицы модулей упругой податливости в главных осях, как минимум три:

$$2S'_{33} + S'_{\text{кр}} = \text{inv}1 = 2S_{11} + S_{44},$$

$$S'_{33} + S'_{3j}(\gamma) + S'_{3j}(\gamma + 90^\circ) = \text{inv}2 = S_{11} + 2S_{12},$$

$$S'_{jj}(\gamma) - 4S'_{3j}(\gamma) = \text{inv}3 = S_{44} - 4S_{12}. \quad (10)$$

Эти инварианты позволяют упростить расчет технических характеристик упругости в кубических кристаллах и найти полезные соотношения между ними.

Из первого инварианта следует связь модулей Юнга и сдвига для кручения в любом кристаллографическом направлении:

$$2E^{-1} + G_{\text{кр}}^{-1} = \text{inv}1 = 2S_{11} + S_{44}; \quad (11)$$

Результаты расчета инвариантов (для монокристаллов никеля и меди)

	$\text{inv}1$	$\text{inv}2, \cdot 10^{-3}$	$\text{inv}3$	$E, \text{ГПа}$	$G_{\text{кр}}, \text{ГПа}$	ν_s	$\nu(\alpha, \beta, \gamma)$
Cu, $\alpha = \pi/3, \beta = \pi/4, \gamma = \pi/5$							
$\text{inv}(E, G, \nu)$	0,043	2,43	0,038	159	32,6	0,306	0,56
$\text{inv}(S_{11}, S_{12}, S_{44})$	0,043	2,43	0,038				
Cu, $\alpha = \pi/4, \beta = \pi/2, \gamma = 0$ (ауксетическое направление $[110]$)							
$\text{inv}(E, G, \nu)$	0,043	2,43	0,038	159	32,6	0,306	-0,136
$\text{inv}(S_{11}, S_{12}, S_{44})$	0,043	2,43	0,038				
Cu, $\alpha = \pi/5, \beta = \pi/6, \gamma = \pi/7$							
$\text{inv}(E, G, \nu)$	0,043	2,43	0,038	110	39,8	0,366	0,37
$\text{inv}(S_{11}, S_{12}, S_{44})$	0,043	2,43	0,038				
Ni, $\alpha = \pi/3, \beta = \pi/4, \gamma = \pi/5$							
$\text{inv}(E, G, \nu)$	0,023	1,85	0,019	268	64,7	0,252	0,43
$\text{inv}(S_{11}, S_{12}, S_{44})$	0,023	1,85	0,019				
Ni, $\alpha = \pi/4, \beta = \pi/2, \gamma = 0$ (ауксетическое направление $[110]$)							
$\text{inv}(E, G, \nu)$	0,023	1,85	0,019	233	71,0	0,285	-0,068
$\text{inv}(S_{11}, S_{12}, S_{44})$	0,023	1,85	0,019				
Ni, $\alpha = \pi/5, \beta = \pi/6, \gamma = \pi/7$							
$\text{inv}(E, G, \nu)$	0,023	1,85	0,019	205	77,4	0,311	0,35
$\text{inv}(S_{11}, S_{12}, S_{44})$	0,023	1,85	0,019				

из второго — связь модуля Юнга в любом кристаллографическом направлении и двумерного коэффициента Пуассона:

$$E^{-1}(1 - 2\nu_s) = inv2 = S_{11} + 2S_{12}; \quad (12)$$

из третьего — связь модуля Юнга в произвольном кристаллографическом направлении, модуля сдвига в любом направлении плоскости, перпендикулярной выбранному кристаллографическому направлению, и линейного коэффициента Пуассона в том же направлении:

$$G^{-1}(\gamma) + 4E^{-1}\nu(\gamma) = inv3 = S_{44} - 4S_{12}. \quad (13)$$

В таблице приведены результаты проверки справедливости полученных соотношений путем сравнения инвариантов $inv(E, G, \nu)$ и $inv(S_{ij})$, рассчитанных по техническим характеристикам и компонентам матрицы модулей упругой податливости в главных осях соответственно. При расчетах использовали программу Mathcad для произвольных кристаллографических направлений (α, β, γ произвольны) и разных монокристаллов. Коэффициенты упругой податливости рассчитывали по модулям упругости [6, 7].

Видно, что инвариантные соотношения (11) – (13) справедливы в том числе и для кристаллографических направлений, обладающих ауксетическими свойствами ($\nu < 0$).

Соотношение (11) используют также в форме [2]:

$$2E^{-1} + G_{кр}^{-1} = \text{const.}$$

Однако численное значение константы не определено. Вместе с тем в соотношениях (11) – (13) численные значения инвариантов определены через компоненты матрицы коэффициентов упругой податливости в главных осях S_{11} , S_{12} и S_{44} (каждый монокристалл имеет собственные численные значения инвариантов).

Уравнения (11) – (13) позволяют исключить компоненты матрицы коэффициентов упругой податливости в главных осях и получить соотношение, связывающее модуль Юнга и сдвига ($G_{кр}$, $G(\nu)$), а также коэффициенты Пуассона (ν_s , $\nu(\gamma)$):

$$E = 4G_{кр}G(\gamma) \frac{\nu_s - \nu(\gamma)}{G_{кр} - G(\gamma)}. \quad (14)$$

Эта связь технических характеристик упругих свойств не зависит от характеристик упругости обобщенного закона Гука и верна для любых кубических монокристаллов и кристаллографических направлений в них, кроме направлений [001] и [111], при которых вследствие изотропии модуля сдвига и коэффици-

ента Пуассона в плоскости, им перпендикулярной, дробный множитель в формуле (14) становится неопределенным. Справедливость формулы (14) подтверждали расчетами модуля Юнга (по формулам (5) и (14)) для различных произвольных кристаллографических направлений разных монокристаллов.

Таким образом, на основе анализа уравнений для компонентов матрицы коэффициентов упругой податливости кубических монокристаллов получены инвариантные комбинации компонентов этой матрицы, найдены не известные ранее связи между техническими характеристиками упругих свойств монокристаллов металлов и сплавов с кубической решеткой, проведена проверка соотношений между техническими характеристиками упругих свойств для произвольных кристаллографических направлений ряда монокристаллов. Выявленные инвариантные связи технических характеристик упругости найдут практическое применение, например, в расчетах жесткости изделий и элементов конструкций, выполненных из кубических монокристаллов, в определении оптимального направления роста монокристаллов в технологиях направленной кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела. — М.: Наука, 1977. — 415 с.
2. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1979. — 639 с.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. — М.: Наука, 1977. — 639 с.
4. Красавин В. В., Красавин А. В. Расчет характеристик сдвиговой упругости в кубических кристаллах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 2. С. 32 – 35.
5. Красавин В. В., Красавин А. В. Анизотропия упругих свойств монокристаллов металлов кубической системы. — Лап Ламберт академик паблишинг (Германия), 2011. — 106 с.
6. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. — М.: Мир, 1972.
7. Адамеску Р. А., Гельд П. В., Митюшов Е. А. Анизотропия физических свойств металлов. — М.: Metallurgiya, 1985. — 136 с.

REFERENCES

1. Lekhnitskii S. G. Theory of elasticity of an anisotropic body. — Moscow: Nauka, 1977. — 415 p. [in Russian].
2. Sirotnin Yu. I., Shaskol'skaya M. P. Fundamental crystallography. — Moscow: Nauka, 1979. — 639 p. [in Russian].
3. Korn G., Korn T. Mathematical handbook for scientists and engineers. — Moscow: Nauka, 1977. — 639 p. [in Russian].
4. Krasavin V. V., Krasavin A. V. Calculation of shear elasticity characteristics in cubic crystals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. V. 70. No 2. P. 32 – 35 [in Russian].
5. Krasavin V. V., Krasavin A. V. Anisotropy of elastic characteristics of cubic single crystals. — Lap Lambert academic publishing, 2011. — 106 p. [in Russian].
6. Truwell R., Elbaum Ch., Cheek B. Ultrasonic methods in solid state physics. — Moscow: Mir, 1972 [Russian translation].
7. Adamesku R. A., Gel'd P. V., Mityushov E. A. Anisotropy of physical properties of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 136 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-29-33

УДК (UDC) 621.762

ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКОГО ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ Fe-P

© Александр Юрьевич Кем

Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия; e-mail: akem@donstu.ru

Статья поступила 17 января 2017 г.

Показана возможность использования теории фракталов — самоподобных множеств дробной размерности — для анализа процессов, протекающих в магнитомягких материалах системы легирования Fe-P, получаемых методами порошковой металлургии (ММПМ). Рассмотрены технологические схемы получения ММПМ, отличающиеся степенью деформационно-термического воздействия на консолидируемый порошковый материал. Представлены результаты магнитных измерений, трехмерной реконструкции поверхности ММПМ и обработки сечений сканирования. Для установления связи между длиной линии сканирования в заданном сечении, расстоянием между точками сканирования в том же сечении, параметрами масштабирования и величиной фрактальной размерности топографию поверхности исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа. На основе выявленных особенностей формирования магнитных свойств ММПМ, обусловленных предисторией их получения, сделан вывод о применимости теории фракталов при получении материалов с заданными свойствами. Результаты оценки топографических свойств поверхности и ее геометрических характеристик использовали для исследования связи между технологическими особенностями изготовления, фрактальной структурой и магнитными свойствами ММПМ.

Ключевые слова: магнитно-мягкие материалы; порошковая металлургия; система легирования Fe-P; магнитная проницаемость; коэрцитивная сила; индукция; фрактальная размерность; поверхность; кривая сканирования.

FRactal Structure and Properties of Soft Magnetic Powder Material of the Alloying System Fe-P

© Aleksandr Yu. Kem

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia; e-mail: akem@donstu.ru

Submitted January 17, 2017.

The necessity of using theory of fractals — self-similar sets of fractional dimension — for analysis of the processes occurring in soft magnetic powder materials (SMPM) of the Fe-P alloying system which determine a body of their magnetic properties is shown. Flow diagrams for SMPM production, differing in the degree of deformation and thermal impact on the consolidating powder material of the Fe-P alloying system, methodology and results of magnetic measurements are considered. The technique of studying SMPM surface topography with a scanning probe microscope, providing a link between the length of the scan line L in a desired section, distance between the scanning point R in the same section, scaling parameters and fractal dimension D are presented, as well as the results of three-dimensional surface reconstruction and scanning data processing. The revealed features of formation of the magnetic properties of SMPM attributed to the history of their production, the use of proven methods of measuring the magnetic properties of soft magnetic materials obtained by the proved technology used in powder metallurgy, demonstrated the possibility of using theory of fractals in production of the materials with desired properties to form a link between the technological features of the manufacture, fractal structure and magnetic properties of SMPM through determination of the topographic properties and geometric characteristics of the surface.

Keywords: soft magnetic materials; powder metallurgy; Fe-P alloying system; magnetic permeability; coercive force; induction; fractal dimension; surface; scanning curve.

Особенности формирования магнитных свойств магнитомягких материалов системы Fe-P, полученных по технологиям порошковой металлургии (ММПМ) обусловлены предисторией их получения (режимами прессования и спекания, пластической деформации и отжига) [1].

Известно, что совокупная консолидация порошковых пористых систем приводит к изменению их поверхностной структуры [2]. В связи с этим связь между составом, фрактальной структурой и свойствами ММПМ можно выявить путем оценки топографических характеристик поверхности [3, 4].

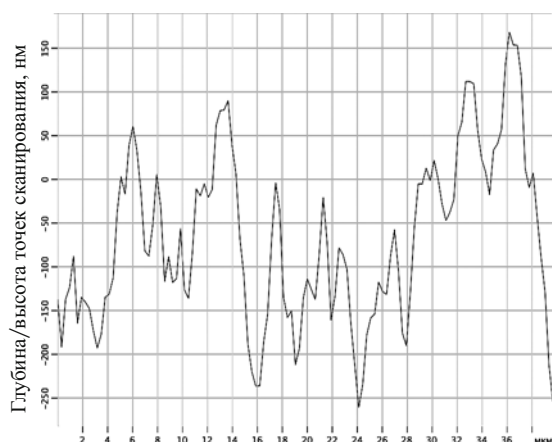


Рис. 1. Типовая кривая рельефа участка поверхности образца ММПИМ

Большой интерес представляет использование теории фракталов — самоподобных множеств дробной размерности — для анализа процессов, протекающих в порошковых пористых системах и приводящих к изменению их поверхностной структуры, например, формированию деформационного рельефа [5 – 7].

Цель работы — исследование взаимосвязи магнитных свойств ММПИМ системы Fe-P и фрактальной размерности их поверхности.

В качестве исходного материала для изготовления образцов ММПИМ использовали порошок марки PASC60 (Швеция), представляющий собой смесь порошка марки ASC 100.29 и феррофосфора (массовая доля фосфора в образцах составляла 0,59 – 0,66 %).

Образцы-тороиды для исследования магнитных свойств получали по следующим технологическим схемам [1]: 1) холодное прессование PASC 60 с последующим спеканием прессовок при 1150 °C в течение 2 ч; 2) горячая штамповка (ДГП) при 1100 °C заготовок, полученных по схеме 1 (время остывания заготовок — 5 – 7 мин); 3) отжиг при 1100 °C в течение 2 ч образцов, полученных по схеме 2; 4) холодное прессование PASC 60 без спекания с последующими ДГП при 1100 °C (время остывания — 5 – 7 мин) и отжигом образцов при 1100 °C (2 ч).

Максимальную индукцию $B_{\max}$ в полях напряженностью H до 2500 А/м, остаточную индукцию B_r , коэрцитивную силу H_c , начальную μ_n и максимальную магнитную проницаемость $\mu_{\max}$ определяли по стандартной методике [1]. Количество образцов, изготовленных по каждой из технологических схем, составляло не менее пяти. Максимальный и минимальный результаты магнитных измерений из дальнейшей обработки исключали. Топографию поверхности исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MTD (Россия).

Связь между длиной линии сканирования L в заданном сечении, расстоянием между точками сканирования R в том же сечении, масштабом по осям a и

величиной фрактальной размерности D поверхности ММПИМ выражается уравнением [8, 9]

$$L = a(R/a)^D.$$

Очевидно, что

$$\ln(L/a) = D \ln(R/a).$$

На рис. 1 представлена типичная кривая рельефа участка поверхности образца ММПИМ, полученного по технологической схеме 1.

Для определения фрактальной размерности поверхности на основе результатов анализа исследуемых сечений использовали следующее выражение:

$$D = \frac{\ln(L/b)}{\ln(R/a_a)},$$

где b — приведенный коэффициент масштабирования; a_a — масштаб по оси абсцисс.

Вначале по результатам сканирования с помощью курвиметра определяли длину кривой сканирования в заданном сечении. Затем на кривую на диаграмме сканирования накладывали отрезки, соответствующие шагу измерений по оси абсцисс, и определяли их количество n . Приведенный коэффициент масштабирования b находили как отношение высоты ячейки по оси ординат S к ее ширине по оси абсцисс C_n . Величину масштаба M принимали равной 1000. Длину кривой сканирования L_p рассчитывали по формуле

$$L_p = n C_n M.$$

Масштаб по оси абсцисс a_a принимали равным единице. После этого определяли длину кривой сканирования с учетом масштабирования.

Трехмерная реконструкция поверхности образцов исследуемых материалов представлена на рис. 2, а результаты обработки данных сканирования — в табл. 1.

Погрешность измерения $L_{\text{кд}}$ не превышала $\pm 1,0$ мм ($\pm 0,2$ – $0,8$ % ее максимальной длины). Итоговая суммарная погрешность определения величины фрактальной размерности D составила около ± 3 % [с учетом погрешности измерения линейных размеров S и C_n (около ± 1 %) и определения количества отрезков, укладываемых на курвидлину (± 1 %)]. Погрешность расчетов длины кривой сканирования не превышала ± 1 %.

Результаты магнитных исследований представлены в табл. 2. Зависимости индукции от напряженности поля для второго квадранта частных петель гистерезиса исследуемых образцов — на рис. 3.

Измерение параметров частных петель гистерезиса обусловлено тем, что полную петлю гистерезиса каждого образца снимали отдельными фрагментами с завершением замкнутого магнитного цикла и фиксацией дрейфа нуля микроверметра после вы-

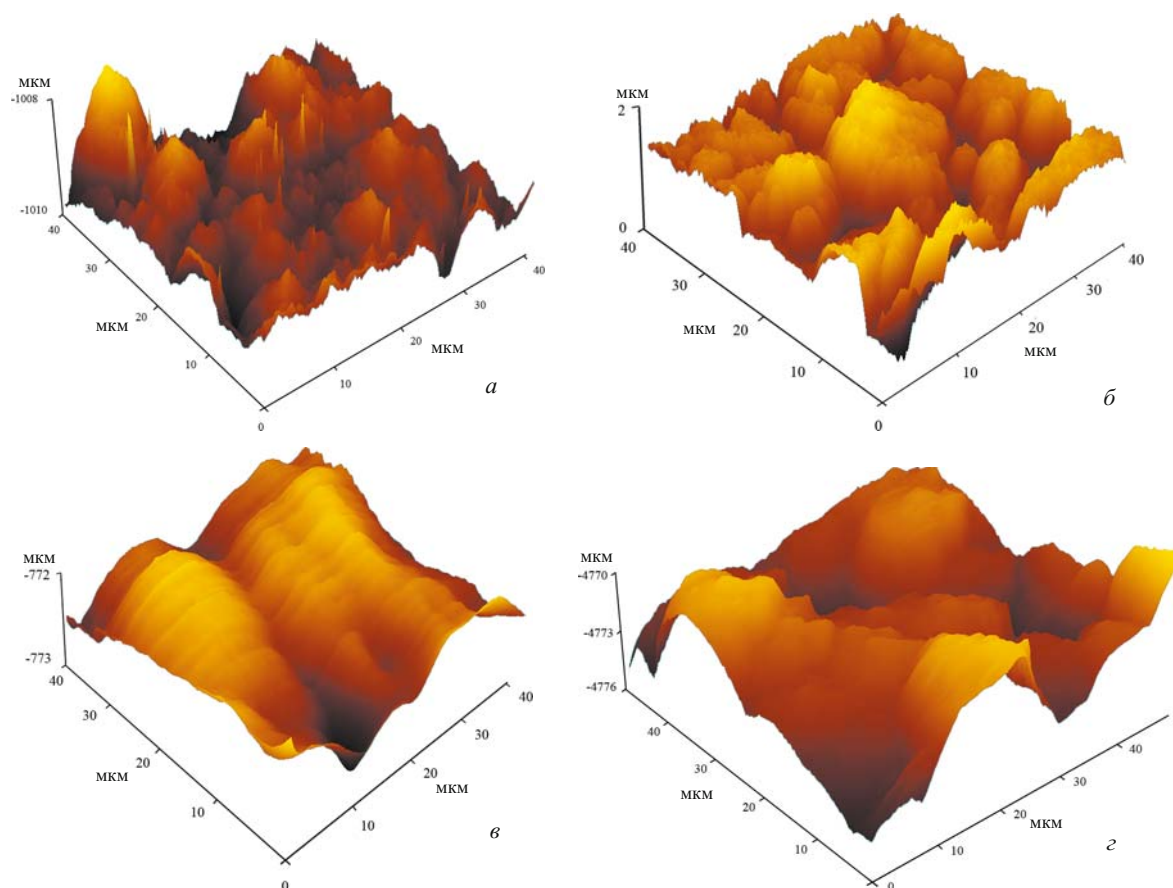


Рис. 2. Реконструкция трехмерного изображения участков поверхности: а – г — образцы, изготовленные по технологическим схемам 1 – 4 соответственно

полнения всего массива измерений для каждого из фрагментов.

Подробный анализ влияния предыстории получения образцов ММПМ на их магнитные характеристики проведен в [1 – 10].

Образцы, полученные по технологической схеме 1 (не подвергавшиеся горячей штамповке), имели относительно невысокие уровни магнитной проницаемо-

сти и максимальной индукции (см. табл. 2). Для холодно-прессованных образцов, подвергнутых горячей штамповке без последующего отжига (схема 2), величина индукции возрастала, максимальная магнитная проницаемость достигала примерно 1050, коэрцитивная сила также росла (около 300 А/м), что связано с особенностями структуры (Fe-P)-порошковых материалов и их дефектностью [10]. В то же время высоко-

Таблица 1. Результаты обработки данных сканирования поверхности исследуемых материалов (цена отрезка по оси сканирования C_ϕ — 2, базовая длина участка сканирования R — 38 мкм)

Технологическая схема	Длина кривой сканирования в заданном сечении $L_{\text{кд}}$, мм	Высота ячейки по оси ординат S , мм	Ширина ячейки по оси абсцисс C_Π , мм	Приведенный коэффициент масштабирования b	Количество отрезков, укладываемых на $L_{\text{кд}}$ ($L_{\text{кд}}/C_\Pi$)	Расчетная длина кривой сканирования L_p , мкм ($C_\phi n$)	Длина кривой сканирования с учетом масштабирования L , мкм	Величина фрактальной размерности D	Среднее значение D
1	600	11,4	6,55556	1,74	91,53	183,051	105,20	1,280	1,341
	533	8,8182	6,5385	1,35	81,52	163,034	120,77	1,318	
	1031	11,625	6,625	1,75	155,47	310,943	177,68	1,424	
2	724	11,8	6,64	1,78	109,04	218,072	122,51	1,322	1,303
	532	9,222	6,65	1,39	80,00	160,0	115,11	1,305	
	429	8,111	6,65	1,22	64,51	129,023	105,76	1,281	
3	424	15,15	6,7333	2,25	62,97	125,941	55,97	1,106	1,151
	316	10,0	6,7333	1,49	46,93	93,862	62,99	1,139	
	335	8,286	6,7222	1,23	49,83	99,670	81,03	1,208	
4	259	6,462	6,7143	0,96	38,57	77,149	80,36	1,206	1,216
	297	6,5	6,8	0,96	41,03	82,059	85,48	1,223	
	259	6,1	6,7273	0,91	38,50	77,0	84,62	1,220	

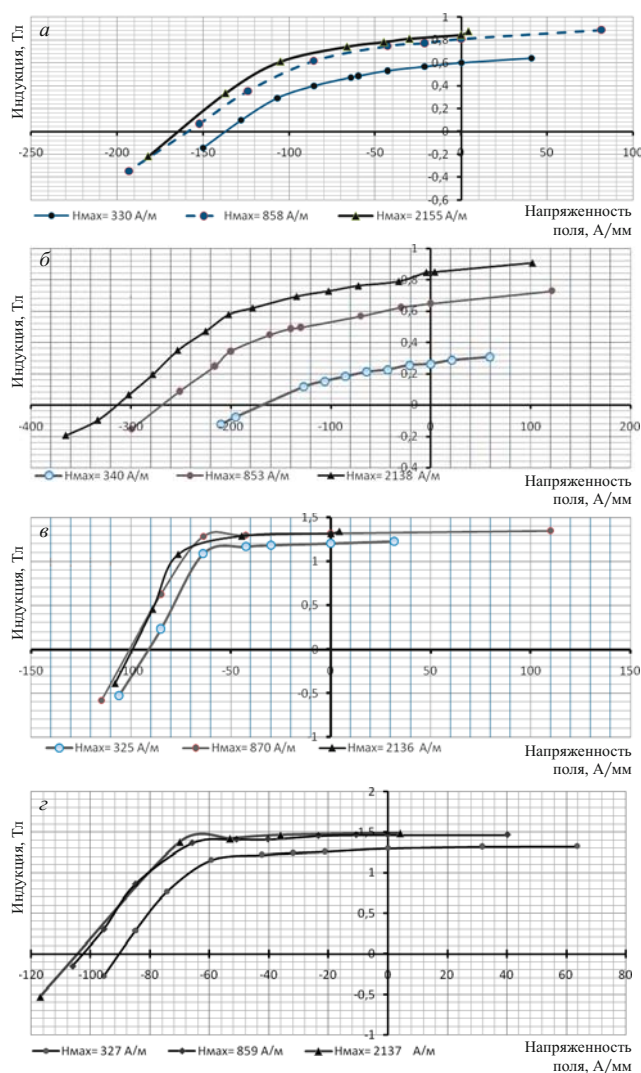


Рис. 3. Второй квадрант частных петель гистерезиса при различных значениях $H_{\max}$ для образцов, полученных по технологическим схемам 1–4 (а–г)

температурный отжиг после горячей штамповки (схемы 3, 4) позволяет не только увеличить максимальную индукцию материала (для данного $H_{\max}$), его остаточ-

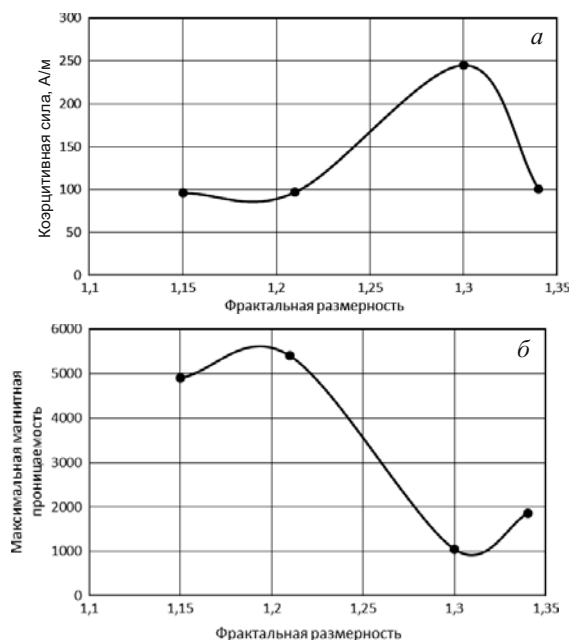


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы (а) и максимальной магнитной проницаемости (б) от фрактальной размерности

ную индукцию и магнитную проницаемость, но и существенно (до 100 А/м) уменьшить коэрцитивную силу.

С изменением технологической схемы максимальная и остаточная индукция при заданном максимальном поле, а также коэрцитивная сила материала менялись. Так, спекание холоднопрессованного материала (схема 1) приводит к умеренному значению коэрцитивной силы и пониженным значениям максимальной и остаточной индукций даже для петли гистерезиса, приближающейся к предельной, что обусловлено высокой пористостью образца. Горячая штамповка без последующего отжига и рекристаллизации (схема 2) вследствие уплотнения материала и возникновения значительных механических напряжений обуславливает рост максимальной индукции и коэрцитивной силы, что затрудняет намагничивание образцов в уме-

Таблица 2. Результаты измерений магнитных свойств образцов ММПИМ (число витков намагничивающей обмотки $w_1 = 20$)

Технологическая схема	Сила тока $I_{\max}$, А	Напряженность поля $H_{\max}$, А/м	Магнитный поток, мкВб		Индукция, Тл		Коэрцитивная сила, А/м	Магнитная проницаемость	
			Max	Ост	Max	Ост		Нач	Max
1	1,53	327	2288 ± 25	1792 ± 20	$0,763 \pm 0,038$	$0,60 \pm 0,03$	137 – 165	Не менее 350	Не менее 1850
	4,01	867	3167 ± 30	2398 ± 25	$1,058 \pm 0,053$	$0,801 \pm 0,040$			
	10,07	2155	3660 ± 40	2528 ± 25	$1,223 \pm 0,060$	$0,845 \pm 0,042$			
2	1,60	340	1045 ± 10	650 ± 7	$0,418 \pm 0,022$	$0,260 \pm 0,013$	175 – 315	Не менее 250	Не менее 1050
	4,06	860	2420 ± 25	1620 ± 20	$0,968 \pm 0,050$	$0,648 \pm 0,032$			
	10,07	2138	3580 ± 38	2000 ± 20	$1,432 \pm 0,070$	$0,800 \pm 0,040$			
3	1,56	331	3480 ± 35	3350 ± 35	$1,265 \pm 0,063$	$1,218 \pm 0,060$	92 – 100	Не менее 600	Не менее 4900
	4,05	860	3880 ± 40	3600 ± 40	$1,411 \pm 0,070$	$1,309 \pm 0,065$			
	10,06	2136	4100 ± 40	3700 ± 40	$1,491 \pm 0,075$	$1,345 \pm 0,070$			
4	1,54	327	3500 ± 30	3220 ± 30	$1,400 \pm 0,07$	$1,288 \pm 0,064$	91 – 103	Не менее 600	Не менее 5400
	4,05	859	3915 ± 40	3600 ± 36	$1,566 \pm 0,078$	$1,440 \pm 0,072$			
	10,07	2137	4190 ± 40	3700 ± 40	$1,676 \pm 0,080$	$1,480 \pm 0,074$			

ренных полях (~2200 А/м) до состояния, близкого к предельному. И только высокотемпературный отжиг (схемы 3, 4) приводит к существенному увеличению максимальной и остаточной индукций и значительному уменьшению коэрцитивной силы. Из полученных данных следует, что магнитные свойства порошкового материала структурно зависимы, т.е. в большой степени зависят от технологических режимов его изготовления.

Выявленные особенности формирования магнитных свойств удовлетворительно согласуются с результатами исследования поверхности образцов методом сканирующей зондовой микроскопии. Установлено, что повышение степени деформационно-термического воздействия (холодное прессование + штамповка → спекание + отжиг) приводит к немономонному изменению величины фрактальной размерности (см. табл. 2).

На рис. 4 для исследуемых образцов представлены зависимости коэрцитивной силы и максимальной магнитной проницаемости от фрактальной размерности.

Таким образом, результаты исследований топографии поверхностей образцов ММПМ показывают, что существуют области поверхности, обладающие фрактальными свойствами, а фрактальные характеристики можно использовать в качестве функции отклика процессов, ответственных за ее (поверхности) формирование. Это подтверждается дробными значениями размерности по всем сечениям. При этом значения фрактальной размерности удовлетворяют условию: $1 \leq D \leq 2$. Наличие минимальных значений D определяется, по-видимому, погрешностью используемых алгоритмов обработки изображения и может интерпретироваться как приближение показателя фрактальной размерности к топологической размерности линии. В то же время изменение показателя D , вероятно, связано с изменениями намагниченности, вызванными незавершенностью процессов совокупной консолидации (прессование + спекание + горячая штамповка + высокотемпературный отжиг). В этом случае процессы обработки сопровождаются образованием напряжений и выделением включений, понижающих уровень магнитных свойств [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кем А. Ю., Китаев В. В. Исследование свойств порошковых материалов системы Fe-P методами статистических магнитных измерений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 11. С. 57 – 62.

2. Кем А. Ю., Арестова Л. А. Процессы спекания и фрактальность порошковых материалов на основе алюминия / ФиХОМ. 2010. № 6. С. 51 – 56.
3. Иванова В. С. Синергетика и фракталы в материаловедении. — М.: Наука, 1994. — 383 с.
4. Севостьянова И. Н., Кульков С. Н. Фрактальные характеристики поверхности пластически деформированного композита карбид вольфрама — железомарганцевая сталь / ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 81 – 86.
5. Кульков С. Н., Миронов Ю. П. Фрактальная размерность поверхности при деформационном мартенситном превращении в никелиде титана / ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 129 – 132.
6. Мосолов А. Б., Динариев О. Ю. Фракталы, скейлы и геометрия пористых материалов / ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 157 – 163.
7. Кем А. Ю. Современные приложения теории фракталов. Ч. 1. Общие положения концепции фрактала. — Ростов-на-Дону. Деп. в ВИНТИ 28.04.09. 2009. № 265. — 60 с.
8. Олемской А. И., Флат А. Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды / Успехи физических наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1 – 50.
9. Смирнов Б. М. Фрактальные кластеры / Успехи физических наук. 1986. Т. 149. № 2. С. 177 – 219.
10. Чан Мань Тунг. Особенности формирования комплекса магнитных свойств порошкового Fe-P материала — аналога технического железа, полученного горячей объемной штамповкой пористой заготовки: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. — Ростов-на-Дону, 2010. — 25 с.
11. Киттель К. Физическая теория доменной структуры ферромагнетиков / УФН. 1950. Т. XLI. Вып. 4. С. 453 – 544.

REFERENCES

1. Kem A. Yu., Kitaev V. V. Methods of measurement of static magnetic properties of powder materials of Fe-P / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 11. P. 57 – 62 [in Russian].
2. Kem A. Yu., Arestova L. A. Processes of sintering and fractal properties of powder materials based on aluminum / FiKhOM. 2010. N 6. P. 51 – 56 [in Russian].
3. Ivanova V. S. Synergetics and fractals in materials science. — Moscow: Nauka, 1994. — 383 p. [in Russian].
4. Sevost'yanova I. N., Kul'kov S. N. Fractal characteristics of the surface of plastically deformed composite tungsten carbide — iron-manganese steel / Zh. Teor. Fiz. 2003. Vol. 73. Issue 2. P. 81 – 86 [in Russian].
5. Kul'kov S. N., Mironov Yu. P. The fractal dimension of the surface during deformation of martensitic transformation in titanium nickelide / Zh. Teor. Fiz. 2004. Vol. 74. Issue 4. P. 129 – 132 [in Russian].
6. Mosolov A. B., Dinariev O. Yu. Fractals, scale and geometry of porous materials / Zh. Teor. Fiz. 1988. Vol. 58. Issue 2. P. 157 – 163.
7. Kem A. Yu. Modern applications of the theory of fractals. Part 1. General provisions of the concept of a fractal. — Rostov-na-Donu, 2009. — 60 p. [in Russian].
8. Olemskoi A. I., Flat A. Ya. The use of the concept of the fractal in the physics of condensed matter / Usp. Fiz. Nauk. 1993. Vol. 163. N 12. P. 1 – 50 [in Russian].
9. Smirnov B. M. Fractal clusters / Usp. Fiz. Nauk. 1986. Vol. 149. N 2. P. 177 – 219 [in Russian].
10. Chan Man Tung. Features of formation of the complex magnetic properties of the powder Fe-P material — technical analogue of iron obtained by hot die forging of porous billets. Author's abstract of candidate's thesis. — Rostov-na-Donu, 2010. — 25 p. [in Russian].
11. Kittel' K. Physical theory of the domain structure of ferromagnets / UFN. 1950. Vol. XLI. Issue 4. P. 453 – 544 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-34-37

УДК (UDC) 54.08

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА «ДВОЙНОГО ФОЙГТА» ПРИ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОМ ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

© Владимир Петрович Сиротинкин, Владимир Федорович Шамрай,
Андрей Владимирович Самохин, Михаил Александрович Синайский

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия; e-mail: sir@imet.ac.ru

Статья поступила 18 января 2017 г.

Для полученных плазмохимическим синтезом нанопорошков карбида титана по рентгенодифракционным данным (интегральной ширине восьми дифракционных пиков) методом «двойного Фойгта» определены размеры областей когерентного рассеяния и микродеформации. Результаты сопоставлены с аналогичными характеристиками, рассчитанными методом Вильямсона – Холла. Размеры областей когерентного рассеяния исследованных порошков находятся в пределах 12 – 180 нм и близки к размерам частиц, рассчитанным по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). В случае метода «двойного Фойгта» отмечено лучшее совпадение для граничных (как со стороны малых, так и со стороны больших) значений размеров частиц карбида титана. Уширение рентгеновских дифракционных пиков обусловлено в основном малыми размерами областей когерентного рассеяния. Величины среднеквадратичных микродеформаций незначительны и составляют 0,0001 – 0,0004.

Ключевые слова: метод «двойного Фойгта»; рентгенодифракционное исследование; интегральная ширина дифракционного пика; микроструктура; карбид титана.

USE OF DOUBLE VOIGT METHOD IN X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF THE TITANIUM CARBIDE NANOPOWDERS PRODUCED BY PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS

© Vladimir P. Sirotkin, Vladimir F. Shamray, Andrei V. Samokhin, and Mikhail A. Sinaiskiy

A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: sir@imet.ac.ru

Submitted January 18, 2017.

The size of the regions of coherent scattering and microstrain are determined using “double-Voigt” method and XRD data (integral breadth of 8 diffraction) for titanium carbide nanopowders obtained by plasmachemical synthesis. The results are compared with similar characteristics calculated by Williamson – Hall method. The coherently scattering domain size ranges within 12 – 180 nm. The size of coherent scattering domain determined by x-ray diffraction method for titanium carbide powder is close to the particle size calculated by the BET method. The Double Voigt method is advantageous for boundary (both for small and large) values of the size of titanium carbide particles. The broadening of x-ray diffraction peaks is attributed mainly to the small size of coherently scattering domains. The rms microstrain values are negligible (0.0001 – 0.0004).

Keywords: Double-Voigt method; XRD study; microstructure; titanium carbide.

Высокая температура плавления и твердость обуславливают широкое применение карбида титана в твердых сплавах и покрытиях. Для получения карбида титана в виде порошков с высокой дисперсностью используют плазмохимический синтез [1].

Один из параметров, которым характеризуются порошкообразные образцы, — размер частиц. Чаще всего его определяют расчетным путем по значению

удельной поверхности, измеряемому методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ).

Для более детального изучения микроструктуры наноразмерных порошков иногда применяют методы рентгеновской дифракции. Наиболее простой и часто используемый — метод Вильямсона – Холла [2] — больше подходит для грубой оценки, поскольку имеет большие погрешности. Одним из более точных яв-

ляется метод «двойного Фойгта» (Double Voigt), который основан на предположении, что профили составляющей дифракционного пика, обусловленные размерами частиц и микроискажениями, описываются функциями Фойгта [3 – 5]. Он позволяет определить: усредненные по объему (D_V) и поверхности (D_S) размеры областей когерентного рассеяния, среднеквадратичную величину микродеформации для определенного расстояния L ($\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$), в том числе $\langle \varepsilon^2(D_V/2) \rangle^{1/2}$.

Цель работы — определение микроструктурных характеристик нанопорошков карбида титана методом «двойного Фойгта» и их сопоставление с данными, полученными другими методами.

Исследовали синтезированные в плазменном реакторе нанопорошки карбида титана (предварительно проведенный рентгенофазовый анализ показал их исключительное присутствие) [6]. Эталонным образцом служил порошок с размером частиц около 0,8 мкм, полученный гидридно-кальциевым способом. Рентгенодифракционные спектры исследуемых образцов регистрировали при одних и тех же условиях на дифрактометре Ultima IV (компания «Ригаку»), снабженном высокоскоростным детектором D/teX (напряжение на трубке — 40 кВ, ток трубки — 30 мА, излучение $\text{CuK}\alpha$, никелевый фильтр, скорость движения детектора — 2 град./мин, отсчет — через 0,02°). Всего исследовали восемь образцов (включая эталонный), которые произвольно обозначили TiC1 – TiC8. При реализации метода «двойного Фойгта» использовали компьютерные программы Breadth (version 4, 2005), Shadow (version 3, 1990) и Shadow's Little Helper (2006).

На рис. 1 представлен типичный рентгенодифракционный спектр одного из образцов (TiC4). Видно, что дифракционный пик (400) имеет наименьшую интенсивность, поэтому его исключали при дальнейших расчетах.

Прежде всего для эталонного образца построили калибровочные графики. В программном пакете Shadow профили дифракционных пиков эталона аппроксимировали раздвоенной функцией Пирсона VII, которую затем использовали при аппроксимации

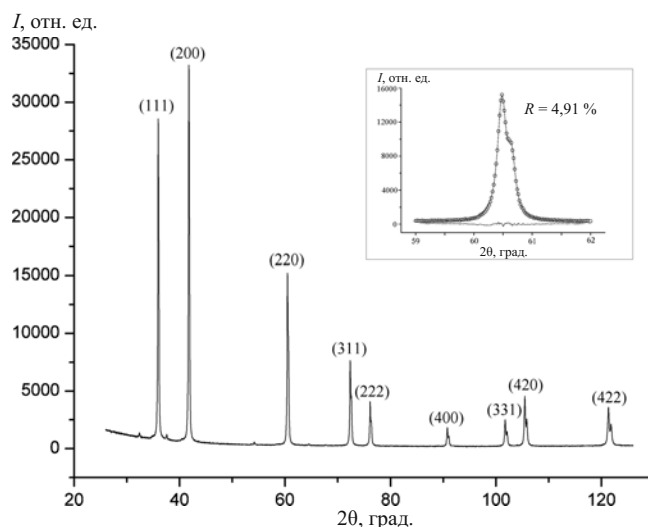


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр образца TiC4 (в скобках указаны индексы Миллера)

профилей пиков других образцов функцией Фойгта. Для каждого дифракционного пика рассчитывали относительную ошибку (составляла не более 6,5 %) и разностный спектр (см. вставку на рис. 1).

В табл. 1 приведены профильные характеристики дифракционных пиков для образца TiC4, полученные с использованием программы Shadow. Видно, что основной вклад в интегральную ширину вносит составляющая, описываемая функцией Коши (β_C), а значения параметра Фойгта близки к 0,62 (порог, ниже которого профиль полностью описывается функцией Коши [7]).

Таким образом, для оценки микроструктурных параметров исследуемых образцов допустимо использовать график Вильямсона – Холла, который наглядно демонстрирует тенденции изменений микроструктурных характеристик.

Для образца TiC4 график Вильямсона – Холла приведен на рис. 2. Видно, что экспериментальные данные мало отклоняются от прямолинейной зависимости (пунктир). Отсюда следует, что области когерентного рассеяния имеют изотропную форму. Малый

Таблица 1. Профильные характеристики дифракционных пиков для образца TiC4

Индексы Миллера hkl	Составляющая интегральной ширины β , град.		Интегральная ширина дифракционного пика β , град.	Полная ширина дифракционного пика на половине высоты пика $FWHM$, град.	Параметр Фойгта Φ ($FWHM/\beta$)	Относительная ошибка R , %
	Описывается функцией Коши (β_C)	Описывается функцией Гаусса (β_G)				
(111)	0,116	0,053	0,144	0,100	0,693	5,20
(200)	0,096	0,063	0,135	0,098	0,727	3,48
(220)	0,121	0,044	0,141	0,096	0,677	4,91
(311)	0,137	0,036	0,149	0,098	0,659	5,59
(222)	0,155	0,000	0,155	0,098	0,637	6,11
(331)	0,146	0,097	0,208	0,152	0,729	5,43
(420)	0,132	0,117	0,215	0,164	0,762	5,02
(422)	0,138	0,182	0,280	0,225	0,804	4,09

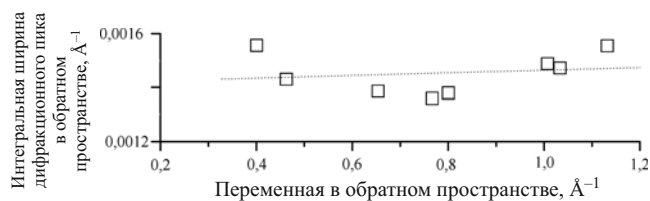


Рис. 2. График Вильямсона – Холла для образца TiC4

угол наклона пунктирной линии свидетельствует о незначительной микродеформации.

Полученные методом Вильямсона – Холла значения микроструктурных характеристик приведены в табл. 2 (образцы расположены по возрастанию размеров частиц, e — максимальное значение микродеформации, в скобках указаны стандартные отклонения). Там же представлены результаты расчета по методу «двойного Фойгта» с использованием программы Breadth (исходные данные: положение максимума дифракционного пика, β_C и β_G). Видно, что определенные рентгенодифракционными методами усредненные по объему величины областей когерентного рассеяния (ОКР) для исследованных порошков карбида титана близки к размерам частиц, полученным методом БЭТ. Для метода «двойного Фойгта» наблюдается лучшее совпадение для граничных (как со стороны малых, так и со стороны больших) значений размеров частиц.

Для метода Вильямсона – Холла в некоторых случаях получены не имеющие физического смысла отрицательные значения микродеформации (см. табл. 2). Отметим, что для обоих методов (Вильямсона – Холла и «двойного Фойгта») наблюдаемое уширение рентгеновских дифракционных пиков обусловлено в основном малыми размерами ОКР. Вместе с тем ранее при рентгенодифракционном исследовании порошков вольфрама отмечали, что при плазменном синтезе нанопорошков микродеформации незначительны [8, 9].

Карбид титана имеет структуру поваренной соли и характеризуется большой областью гомогенности от $\text{TiC}_{0,48}$ до $\text{TiC}_{1,00}$, при этом значения параметров кубической элементарной ячейки меняются от 4,296 до 4,328 Å [10]. В том случае, когда порошки представляют собой смесь карбидов титана разного состава, раз-

личия в параметрах элементарных ячеек должны приводить к уширению рентгеновских пиков аналогично тому, как это имеет место при микродеформации. Если этого не наблюдается, то можно предположить, что смеси однородны по составу (содержанию углерода). Однако такое предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Таким образом, по рентгенодифракционным данным методом «двойного Фойгта» для полученных плазмохимическим синтезом нанопорошков карбида титана определены микроструктурные характеристики. Размеры областей когерентного рассеяния исследованных порошков находятся в пределах 12 – 180 нм и близки к размерам частиц, определенным по методу БЭТ. Величины среднеквадратичных микродеформаций незначительны и составляют 0,0001 – 0,0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. — М.: Металлургия, 1987. — 217 с.
2. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / Acta metallurgica. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22 – 31.
3. Balzar D. X-ray diffraction line broadening: modeling and application to high-TC superconductors / Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1993. Vol. 98. N 3. P. 321 – 353.
4. Balzar D. Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening / J. Appl. Cryst. 1992. Vol. 25. P. 559 – 570.
5. Balzar D., Ledbetter H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks / J. Appl. Cryst. 1993. Vol. 26. P. 97 – 103.
6. Самохин А. В., Кирпичев Д. Е., Алексеев Н. В., Синайский М. А., Цветков Ю. В. Синтез нанопорошков нитрида, карбида и карбонитрида титана в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением / Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 6. С. 491 – 497.
7. Keijser T. H., Langford J. I., Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / J. Appl. Cryst. 1982. Vol. 15. P. 308 – 314.
8. Сиротинкин В. П., Михайлова А. Б., Шамрай В. Ф., Самохин А. В., Тихомиров С. А., Тарасов О. Д. Анализ микроструктуры нанопорошков вольфрама методом Вильямсона – Холла на дифрактометре с высокоскоростным детектором / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 6. С. 25 – 28.
9. Сиротинкин В. П., Михайлова А. Б., Шамрай В. Ф., Самохин А. В., Тихомиров С. А., Тарасов О. Д. Определение структурных характеристик нанопорошков вольфрама по профилю одного рентгеновского дифракционного пика по программе WinFit / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 33 – 37.

Таблица 2. Микроструктурные характеристики образцов нанопорошков карбида титана, полученных плазмохимическим синтезом

Образец	Метод исследования					
	БЭТ	«Двойной Фойгт»			Вильямсона – Холла	
	Размер частиц, Å	Размер ОКР D_S , Å	Размер ОКР D_V , Å	$\langle \varepsilon^2(D_V/2) \rangle^{1/2}$	Размер ОКР D_V , Å	e
TiC2	282	124(2)	249(8)	0,0004(1)	381	0,0005
TiC3	327	217(6)	434(12)	0,00015(3)	303	–0,007
TiC6	337	243(8)	485(15)	0,00021(1)	380	–0,0002
TiC5	351	280(4)	560(8)	0,00013(1)	529	–0,0001
TiC8	367	231(10)	415(23)	0,00022(9)	402	–0,0001
TiC4	582	413(22)	662(27)	0,0002(1)	735	0,00001
TiC7	1030	889(29)	1777(59)	0,00033(5)	3370	0,0002

10. **Gusev A. I.** Disorder and long-range order in non-stoichiometric interstitial compounds. Transition metal carbides, nitrides, and oxides / *Physika Status Solidi (b)*. 1991. Vol. 163. P. 17 – 54.

REFERENCES

1. **Kiparisov S. S., Levinskii Yu. V., Petrov A. P.** The titanium carbide. Preparation, properties, application. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 217 p. [in Russian].
2. **Williamson G. K., Hall W. H.** X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / *Acta metallurgica*. 1953. Vol. 1. N 1. P. 22 – 31.
3. **Balzar D.** X-ray diffraction line broadening: modeling and application to high-TC superconductors / *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1993. Vol. 98. N 3. P. 321 – 353.
4. **Balzar D.** Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening / *J. Appl. Cryst.* 1992. Vol. 25. P. 559 – 570.
5. **Balzar D., Ledbetter H.** Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks / *J. Appl. Cryst.* 1993. Vol. 26. P. 97 – 103.
6. **Samokhin A. V., Kirpichev D. E., Alekseev N. V., Sinaiskii M. A., Tsvetkov Yu. V.** Synthesis of nano-powders of nitride, carbide and carbonitride of titanium in a plasma reactor with a restricted jet stream / *Khimiya Vysok. Énerg.* 2016. Vol. 50. N 6. P. 491 – 497 [in Russian].
7. **Keijser T. H., Langford J. I., Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P.** Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / *J. Appl. Cryst.* 1982. Vol. 15. P. 308 – 314.
8. **Sirotkin V. P., Mikhailova A. B., Shamrai V. F., Samokhin A. V., Tikhomirov S. A., Tarasov O. D.** Analysis of the microstructure of tungsten nanopowders by Williamson — Hall method on a diffractometer with a high-speed detector / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 6. P. 25 – 28 [in Russian].
9. **Sirotkin V. P., Mikhailova A. B., Shamrai V. F., Samokhin A. V., Tikhomirov S. A., Tarasov O. D.** Determination of the structural characteristics of tungsten nanopowders by the profile of a single x-ray diffraction peak using WinFit software / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 4. P. 33 – 37 [in Russian].
10. **Gusev A. I.** Disorder and long-range order in non-stoichiometric interstitial compounds. Transition metal carbides, nitrides, and oxides / *Physika Status Solidi (b)*. 1991. Vol. 163. P. 17 – 54.

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-38-42

УДК (UDC) 621.762

ТЕРМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА T15K6

© **Станислав Иванович Богодухов, Елена Станиславовна Козик, Екатерина Валерьевна Свиденко**

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия.

Статья поступила 14 апреля 2017 г.

Рассмотрены процессы термического упрочнения и влияние лазерной импульсной обработки на структуру и эксплуатационные характеристики двухкарбидных твердых сплавов. Определены оптимальные режимы лазерного импульсного воздействия, при которых достигается наименьший износ режущей кромки упрочненного инструмента. Установлена взаимосвязь между длительностью лазерного воздействия и глубиной упрочненного слоя с измененной структурой, износом, структурно-фазовыми изменениями в зоне лазерной обработки, фрактографией излома, параметрами структуры упрочненного сплава. Проведенные исследования показали, что повышение микротвердости поверхностного слоя сплава T15K6 после импульсно-лазерного воздействия составило в среднем 150 – 200 единиц. Упрочнение связано со структурными и фазовыми превращениями на этапе импульсно-лазерного воздействия: с образованием W_2C , насыщением кобальтовой связки карбидами вольфрама и титана. Упрочняющий фактор — высокая скорость кристаллизации в оплавленной зоне, приводящая к образованию структуры, обладающей высокой твердостью. Лазерная термическая обработка повышает эксплуатационные характеристики твердого сплава T15K6 в 2 – 3 раза.

Ключевые слова: термическое упрочнение; лазерная импульсная обработка; твердый сплав; износ; микротвердость; микроструктура.

THERMAL HARDENING OF HARD ALLOY T15K6

© **Stanislav I. Bogodukhov, Elena S. Kozik, and Ekaterina V. Svidenko**

Submitted April 14, 2017.

The impact of thermal hardening and pulse laser treatment on the structure and operational characteristics two-carbide hard alloys is considered. The optimal regimes of laser pulse treatment which provided the lowest wear of the cutting edge of hardened tool are specified. Correlations between the duration of laser exposure and depth of structural changes in the hardened, wear and structural-phase changes attributed to laser treatment, fracture fractography and structural parameters of the hardened hard alloy are determined. An increase (on an average by 150 – 200 units) in the microhardness of the surface layer of T15K6 alloy is observed after pulsed laser treatment. The hardening trend is attributed to structural and phase transformations at the stage of pulse-laser exposure: formation of W_2C carbide, saturation of the cobalt bond with tungsten and titanium carbides. A high rate of crystallization in the fused zone promotes formation of the structure with a high hardness. Laser heat treatment increases the performance of T15K6 hard alloy by 2 – 3 times

Keywords: thermal hardening; laser pulse treatment; hard alloy; wear; microhardness; microstructure.

Лазерное упрочнение твердых сплавов не получило широкого практического применения ввиду большой стоимости оборудования, а также неизученности процессов структурообразования и их влияния на эксплуатационные свойства материалов [1 – 6]. Вместе с тем исследование процессов, приводящих к упрочнению твердых сплавов, оптимизации режимов упрочняющей обработки в целях получения свойств поверхности с необходимыми характеристиками, представляет большой практический интерес [7 – 12].

Термическое упрочнение материала лазерным излучением основано на локальном нагреве участка поверхности под воздействием излучения и последующем его охлаждении. При этом поверхностное упроч-

нение характеризуется таким преимуществом, как упрочнение локальных (по глубине и ширине) объемов деталей в местах их износа.

Цель работы — исследование влияния лазерной обработки на эксплуатационные свойства твердосплавных пластин марки T15K6.

Исследовали четырехгранные пластины твердого сплава T15K6 размером $12,70 \times 12,70 \times 4,76$ мм [13]. Исходные физико-механические свойства сплава: прочность на изгиб — 1200 Н/мм², твердость — 90 HV, плотность — 11,5 г/см³, теплопроводность — 12,6 Вт/(м · °C). Лазерную обработку пластин проводили на установке LRS-150A (длительность импульса воздействия лазера $\tau = 10 - 20$ мс, энергия

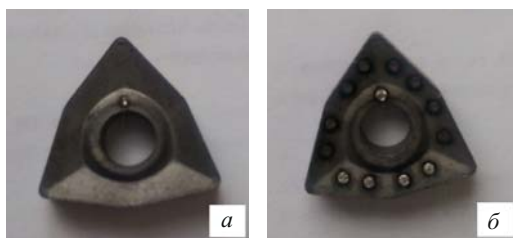


Рис. 1. Внешний вид пластин твердого сплава Т15К6 после лазерной обработки при длительности импульса 10 (а) и 16 мс (б)

излучения в импульсе $E = 8,0 \pm 0,2$ Дж, диаметр пятна фокусировки $(2 - 3) \pm 0,1$ мм, длина волны излучения $\lambda = 1,06$ мкм). Внешний вид пластин после обработки по различным режимам представлен на рис. 1.

Структуру исследовали на электронном микроскопе JEOI JCM-6000 и мультивизоре μ Vizo-MET-221. Перед исследованием образцы полировали и протравливали (в течение 30 с) в реактиве, содержащем красную кровяную соль, едкий калий и дистиллированную воду в соотношении (%) 50:15:35.

Балл зерна микроструктуры, который определяли в соответствии с [14], возрастал от 1 (исходные) до 4,5 мкм ($\tau = 20$ мс).

Микротвердость поверхности и приповерхностного слоя измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1,96 Н. Значение величины микротвердости рассчитывали как среднее по трем отпечаткам.

Микрошлифы для определения зоны повышенной твердости и глубины ее залегания готовили по следующей методике: поверхность шлифа выравнивали шлифовальным кругом из карбида кремния (марка К325МЗ СМ1К) [15] с обильным охлаждением 5 %-

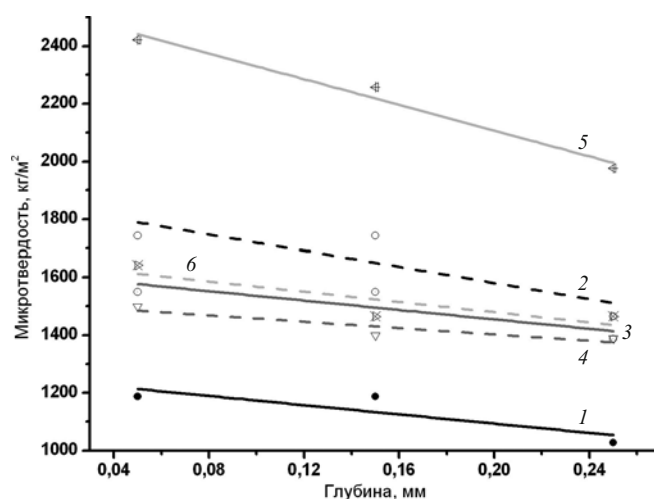


Рис. 3. Изменение микротвердости образцов исходного (1) твердого сплава Т15К6 и после лазерного воздействия при длительности импульса 10 (2), 12 (3), 14 (4), 16 (5) и 20 мс (6)

ным раствором эмульсионной жидкости, шлифовку осуществляли с применением алмазного порошка АСМ14 [16], полировку — алмазного порошка АСМ3-5, нанесенного на диск, обтянутый фетровой тканью.

Глубину проникновения лазерной обработки и структуру определяли на мультивизоре μ Vizo-MET-221 ($\times 1000$). Фазовый состав — с помощью микродифрактометра МД-10 [17] (диапазон регистрации — $16 - 120^\circ$, два поддиапазона одновременной регистрации спектра — $16 - 70^\circ$ и $65 - 120^\circ$, интервал перекрытия поддиапазонов — 5°). Среднеквадратичное отклонение определения угловой координаты одного и того же дифракционного пика — не более $0,02^\circ$.

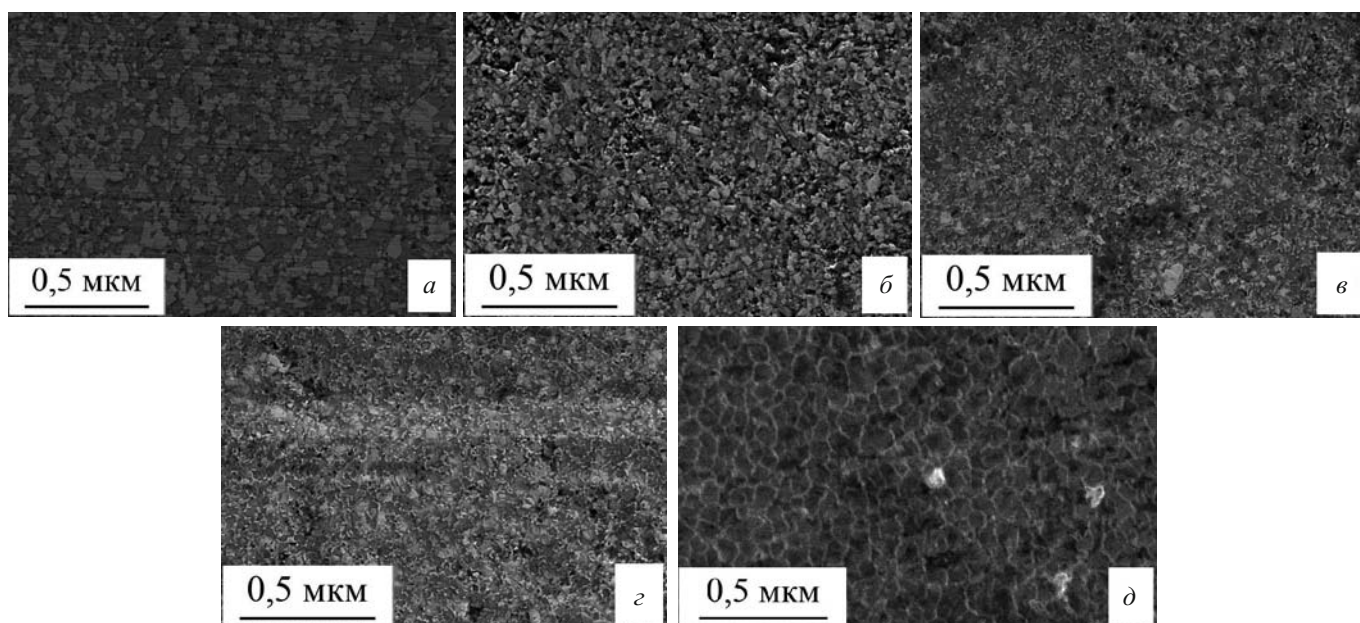


Рис. 2. Микроструктуры образцов исходного (а) твердого сплава Т15К6 и после лазерного воздействия при длительности импульса 10 (б), 12 (в), 14 (г) и 20 мс (д) (средний размер зерна 1,5, 1,5, 2,0, 3,2 и 4,5 мкм соответственно)

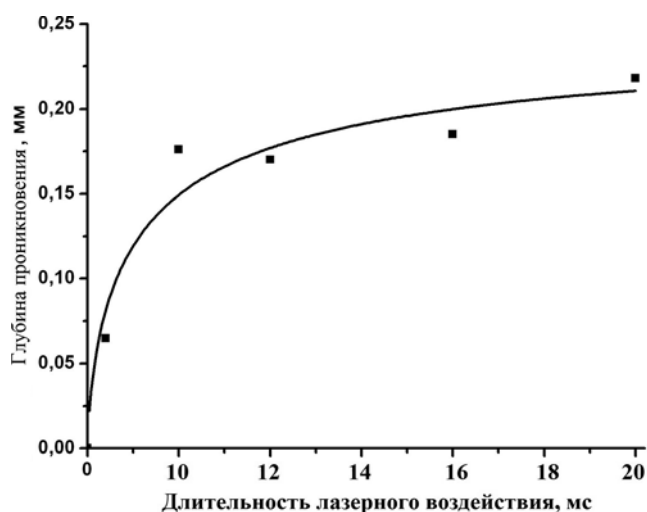


Рис. 4. Изменение глубины проникновения лазерного излучения в зависимости от длительности воздействия

Износ спеченного твердого сплава и после импульсно-лазерного воздействия оценивали точением пяти образцов (выполняли по пять проходов режущего инструмента на каждом образце) на токарно-винторезном станке 16К20. Заготовки изготавливали из круглого проката стали марки 45 (частота вращения заготовки — 400 мин^{-1} , глубина резания — 1 мм, подача — 0,1 мм/об.).

Микроструктура образцов твердого сплава Т15К6 после различных режимов лазерного воздействия представлена на рис. 2 (JEOL JCM-6000, $\times 1500$).

Видно, что с ростом длительности лазерного воздействия средний размер зерна увеличивается.

Результаты испытаний сплава на микротвердость (H_v) в зависимости от длительности воздействия приведены на рис. 3.

Видно, что микротвердость по глубине поверхностного слоя уменьшается (на 20 %) при всех длительностях лазерного воздействия.

Однако на поверхности образца при лазерном воздействии длительностью 10 мс микротвердость увеличивается в 1,5, а при 16 мс — в 2 раза. Затем (при 20 мс) она уменьшается до уровня исходного сплава. Повышение микротвердости с ростом длительности лазерного воздействия обусловлено структурными изменениями поверхностного слоя за счет существенно (в 3 раза) увеличения среднего размера зерна.

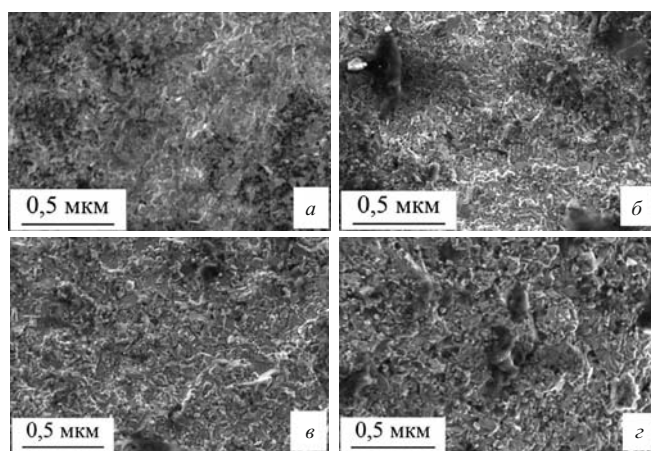


Рис. 5. Фактографии изломов штабиков исходного (а) твердого сплава Т15К6 и после лазерного воздействия при длительности импульса 10 (б), 14 (в) и 20 мс (г)

Изменение глубины проникновения лазерного излучения в зависимости от длительности воздействия приведено на рис. 4.

Видно, что глубина упрочненного слоя с измененной структурой увеличивается от 0,13 ($\tau = 10 \text{ мс}$) до 0,208 мм ($\tau = 20 \text{ мс}$).

Изломы сплава после различных режимов лазерного воздействия представлены на рис. 5 (JEOL JCM-6000).

В исходном образце преобладает разрушение микросколом зерен (TiW)C. Причем скол переходит из зерна в зерно вследствие их срастания в процессе спекания, а после термообработки характер излома практически не меняется (хрупкий излом проходит по границам зерен).

На рис. 6 представлены результаты рентгеноструктурного анализа.

Напряженное состояние в поверхностных слоях твердосплавных образцов исследовали рентгеноструктурным методом (аналогично определению термических напряжений). Зафиксировали наличие микронапряжений значительной величины и изменение тонкой структуры карбида вольфрама (областей когерентного рассеивания рентгеновских лучей и микроискажений), а также изменение фазового состава связующей фазы (увеличение доли гексагональной модификации) (табл. 1).

Импульсно-лазерное воздействие увеличивает периоды решетки. С ростом длительности импульса

Таблица 1. Параметры тонкой структуры фаз твердого сплава Т15К6 после лазерного воздействия

Вид термической обработки	Фазовый состав	Кристаллографическое направление	
		001 Размер блоков D, нм	001, 002 Микроискажения $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Сплав после спекания	WC, W ₂ C, TiC, Co	11,50	4,12
Импульсная лазерная обработка ($\tau = 10 \text{ мс}$)	TiC, Co WC, W ₂ C	7,2	5,63
Импульсная лазерная обработка ($\tau = 20 \text{ мс}$)	TiC, Co WC, W ₂ C, Co _{1-x} W _x C _{1-y}	4,0	7,12

Таблица 2. Износ образцов сплава Т15К6 после резания

Образец	Длительность импульсов, мс	Износ, мм	
		по передней поверхности	по задней поверхности
1 (исходный)	—	0,3	0,3
2	10	0,28	0,2
3	12	0,2	0,18
4	14	0,18	0,1
5	16	0,15	0,1
6	20	0,1	0,06

микроискажения увеличиваются примерно в 1,5–2 раза, а размеры блоков уменьшаются в 2–2,5 раза.

Результаты испытаний образцов после обработки резанием приведены в табл. 2.

Видно, что с увеличением длительности лазерного импульсного воздействия износ уменьшается в 3–4 раза.

Таким образом, рост микротвердости поверхностного слоя сплава Т15К6 после импульсно-лазерного воздействия составляет в среднем 150–200 единиц. Упрочнение связано со структурными и фазовыми превращениями (происходит увеличение (в 3 раза) среднего размера зерна и насыщение кобальтовой связки карбидами вольфрама и титана). При этом высокая скорость кристаллизации в оплавленной зоне (упрочняющий фактор) приводит к образованию высокотвердой структуры, а продукты разложения монокарбида WC (гранецентрированные, двойные и сложные карбиды типа $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$) обогащают связующий слой кобальта и уменьшают износ. В исходном сплаве преобладает разрушение микроскопом зерен (TiW)C, переходящем из зерна в зерно вследствие их срастания в процессе спекания. После термообработки характер излома не меняется. Анализ данных по резанию образцов сплава после лазерного импульсного воздействия показал, что износ уменьшился в 3–4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

- Богодухов С. И., Козик Е. С. Материаловедение. — Старый Оскол: ТНТ, 2014. — 536 с.
- Бондаренко В. А., Богодухов С. И. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. — М.: Машиностроение, 2000. — 144 с.
- Лошак М. Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. — Киев: Наукова думка, 1984. — 326 с.
- Богодухов С. И., Гарипов В. С., Козик Е. С., Солосина Е. В. Термическая обработка твердого сплава Т14К8 / Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 12. С. 41–44.
- Пат. 2517093 РФ, МПК В22 F3/24. Способ термической обработки режущего инструмента с напаянной твердосплавной пластиной / Богодухов С. И., Проскурин А. Д., Козик Е. С., Шейнин Б. М., Солосина Е. В.; заявитель и патентообладатель Оренбургский государственный университет. — № 2013014370/02; заявл. 09.04.2013; опубл. 27.05.2014. Бюл. № 15.
- Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСИС, 2001. — 428 с.
- Лошак М. Г. Упрочнение твердых сплавов. — Киев: Наукова думка, 1997. — 148 с.

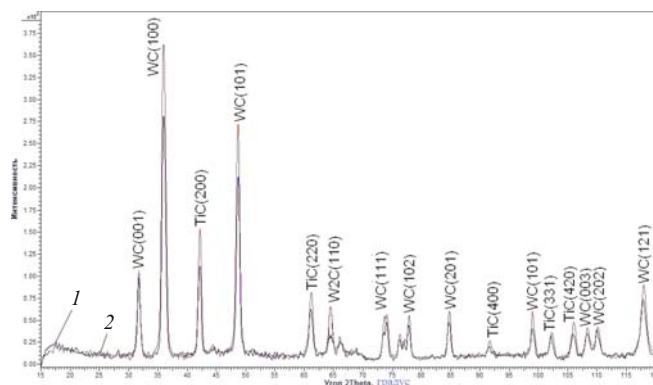


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы сплава Т15К6 до (1) и после (2) термообработки ($\tau = 10$ мс, диапазон углов — 15–120°, цифры у пиков — межплоскостные расстояния)

- Пат. 2294261 РФ, МПК В22 F 3/24, C22, C29/00. Способ закалки твердого сплава / Осколкова Т. Н.; заявитель и патентообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. — № 2005118570/02; заявл. 15.06.2005; опубл. 27.02.2007. Бюл. № 6.
- Пат. 2356693 РФ, МПК В22 F 3/24, C22, C29/00. Способ закалки твердого сплава / Осколкова Т. Н.; заявитель и патентообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. — № 2007139225/02; заявл. 22.10.2007; опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15.
- Пат. 2392342 РФ, МПК В22 F 3/24. Способ закалки твердого сплава на основе карбида вольфрама / Осколкова Т. Н.; заявитель и патентообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. — № 2009116915/02; заявл. 04.05.2009; опубл. 20.05.2011. Бюл. № 17.
- Пат. 2355513 РФ, МПК В22 F 3/24, C22, C29/08. Способ закалки твердого сплава на основе карбида вольфрама / Осколкова Т. Н., Щеглова А. Б.; заявитель и патентообладатель Сибирский государственный индустриальный университет. — № 2007133961/02; заявл. 11.09.2007; опубл. 20.05.2009. Бюл. № 14.
- Пат. 2528539 РФ, МПК В22 F 3/24. Способ получения режущего инструмента из карбидосодержащих сплавов вольфрамовой (ВК) и титано-вольфрамовой (ТК) групп / Богодухов С. И. и др.; заявитель и патентообладатель Оренбургский государственный университет. — № 2013121411/02; заявл. 07.05.2013; опубл. 20.09.2014. Бюл. № 26.
- ГОСТ 19052–80. Пластины режущие сменные многогранные твердосплавные квадратной формы с отверстием и стружколомающими канавками на одной стороне. — М.: Стандартиформ, 2006. — 11 с.
- ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры. — М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1985. — 30 с.
- ГОСТ 3647–71. Материалы шлифовальные. Классификация, зернистость и зерновой состав. Методы контроля. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2006. — 19 с.
- ГОСТ 9206–80. Порошки алмазные. — М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1981. — 15 с.
- Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСИС, 1994. — 328 с.

REFERENCES

- Bogodukhov S. I., Kozik E. S. Materials science. — Staryi Oskol: TNT, 2014. — 536 p. [in Russian].
- Bondarenko V. A., Bogodukhov S. I. Quality assurance and improvement in performance of cutting tools. — Moscow: Mashinostroyeniye, 2000. — 144 p. [in Russian].
- Loshak M. G. The Strength and durability of tungsten carbide. — Kiev: Naukova dumka, 1984. — 326 p. [in Russian].
- Bogodukhov S. I., Garipov V. S., Kozik E. S., Solosina E. V. Thermal treatment of hard alloys T14K8 / Zagotov. Proizv. Mashinostr. 2012. N 12. P. 41–44 [in Russian].
- RF Pat. No. 2517093, MPK B22 F3/24. The method of heat treatment of cutting tools with soldered carbide plate: stalemate / Bogodukhov S. I., Proskurin A. D., Kozik E. S., Sheinin B. M., Solosina E. V.; applicant

- and owner Orenburg state university. — N 2013014370/02; appl. 09.04.2013; publ. 27.05.2014. Byull. Otkryt. Izobret. 2014. N 15 [in Russian].
6. **Panov V. S., Chuvilin A. M.** Technology and properties of sintered hard alloys and products from them. — Moscow: Izd. MISIS, 2001. — 428 p. [in Russian].
 7. **Loshak M. G.** Strengthening of hard alloys. — Kiev: Naukova dumka, 1997. — 148 p. [in Russian].
 8. RF Pat. No. 2294261, MPK B22 F 3/24, C22, C29/00. The process of hard alloy hardening / Oskolkova T. N.; applicant and owner Siberian state industrial university. — N 2005118570/02; appl. 15.06.2005; publ. 27.02.2007. Byull. Otkryt. Izobret. 2007. N 6 [in Russian].
 9. RF Pat. No. 2356693, MPK B22 F 3/24, C22, C29/00. Method of carbide hardening / Oskolkova T. N.; applicant and owner Siberian state industrial university. — N 2007139225/02; appl. 22.10.2007; publ. 27.05.2009. Byull. Otkryt. Izobret. 2009. N 15 [in Russian].
 10. RF Pat. No. 2392342, MPK B22 F 3/24. Method of hardening carbide based on tungsten carbide / Oskolkova T. N.; applicant and owner Siberian state industrial university. — N 2009116915/02; appl. 04.05.2009; publ. 20.05.2011. Byull. Otkryt. Izobret. 2011. N 17 [in Russian].
 11. RF Pat. No. 2355513, MPK B22 F 3/24, C22, C29/08. A method of quenching carbide based on tungsten carbide / Oskolkova T. N., Shcheglova A. B.; applicant and owner Siberian state industrial university. — N 2007133961/02; appl. 11.09.2007; publ. 20.05.2009. Byull. Otkryt. Izobret. 2009. N 14 [in Russian].
 12. RF Pat. No. 2528539, MPK B22 F 3/24. A method for producing cutting tools made of tungsten alloys karbidosoderzhaschih (VC) and titanium-tungsten (TC) groups stalemate / Bogodukhov S. I. et al.; applicant and owner Orenbur state university. — N 2013121411/02; appl. 07.05.2013; publ. 20.09.2014. Byull. Otkryt. Izobret. 2014. N 26 [in Russian].
 13. State Standard GOST 19052–80. utting inserts, replaceable carbide faceted square shape with a hole and a chip breaking grooves on one side. — Moscow: Standartinform, 2006. — 11 p. [in Russian].
 14. State Standard GOST 9391–80. The sintered hard alloys. Methods of determination of porosity and microstructure. — Moscow: Goskomitet SSSR po standartam, 1985. — 30 p. [in Russian].
 15. State Standard GOST 3647–71. Material grinding. Classification, gran size and grain composition. Control methods — Moscow: IPK Izd. standartov, 2006. — 19 p. [in Russian].
 16. State Standard GOST 9206–80. Diamond powders. — Moscow: Goskomitet SSSR po standartam, 1981. — 15 p. [in Russian].
 17. **Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. A.** Radiographic and electrontoptical analysis. — Moscow: Izd. MISIS, 1994. — 328 p. [in Russian].

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

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-43-47

УДК (UDC) 620.178.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАМИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ СЕПАРАТОРОВ БУКСОВЫХ УЗЛОВ ПОДВИЖНОГО СОСТАВА**© **Николай Григорьевич Филиппенко**

Иркутский государственный университет путей сообщения (ИрГУПС), г. Иркутск, Россия; e-mail: ifpi@mail.ru

Статья поступила 12 июля 2016 г.

При изготовлении любого изделия решают задачи обеспечения его заданными эксплуатационными свойствами. Для металлов данная задача не вызывает существенных трудностей, тогда как для полимеров ее решение требует дополнительных исследований. Показано, что свойства полимеров определяются их надмолекулярными структурами. Механические же характеристики зависят от условий структурообразования и могут изменяться в достаточно широких пределах. Рассмотренные существующие расчетные модели изнашивания весьма приближенно оценивают параметры для материала, подверженного износу в процессе эксплуатации, а результаты теоретических исследований данных проблем весьма противоречивы. Методики экспериментального определения причин преждевременного разрушения полимерных материалов и интерпретация их физического смысла требуют совершенствования. Исследованы основные причины преждевременного выхода их из строя ответственных деталей и узлов машин, изготовленных из композитных пластмасс. Определены условия, вызывающие нарушения целостности структуры полиамидных материалов в процессе их эксплуатации. Предложены методы определения причин возникновения усталостных разрушений с учетом реальных метеоклиматических условий эксплуатации материала сепараторов буксовых узлов подвижного состава ОАО РЖД. На примере образцов стеклонаполненного полиамида установлены необходимые и достаточные показатели для определения прочностных характеристик исследуемого материала, получены экспериментальные соотношения для оценки качества его разрушений.

Ключевые слова: полиамидные сепараторы; диагностирование; кинетика разрушения; буксовый узел подвижного состава.

**STUDY OF THE PROPERTIES AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYAMIDE CAGES
OF THE AXLE EQUIPMENT OF THE ROLLING STOCK OF RUSSIAN RAILWAYS (RR)**© **Nikolai G. Filippenko**

Irkutsk State University of Railways, Irkutsk, Russia; e-mail: ifpi@mail.ru

Submitted July 12, 2016.

Conditions that cause violation of the integrity of the structure of polyamide materials in-service are analyzed. Methods proposed and developed by the authors with allowance for real meteorological conditions of the rolling stock operation in Russia are used to elucidate the causes of fatigue failure. Samples of glass-nylon composite (glass fiber reinforced nylon) are used to determine the necessary and sufficient indicators of strength characteristics of the material and derive experimental relationships to elucidate kinetics of the onset of fracture of polymer materials.

Keywords: polyamide cages; diagnostics; fracture kinetics; axle equipment of rolling stock.

Использование полимеров в качестве конструкционных материалов взамен металлических сплавов обусловлено их преимуществами, к которым можно отнести коррозионную стойкость, высокую удельную прочность, антимагнитные свойства и технологичность. Практика применения композитных пластмасс для изготовления ответственных деталей и узлов машин определила круг вопросов, связанных с причина-

ми их преждевременного выхода из строя. Полученные результаты противоречивы, поэтому методики экспериментального определения причин преждевременного разрушения полимерных материалов и интерпретация их физического смысла также требуют дальнейшего совершенствования.

Так, показателям гарантийного срока эксплуатации полиамидных сепараторов большинства подшип-

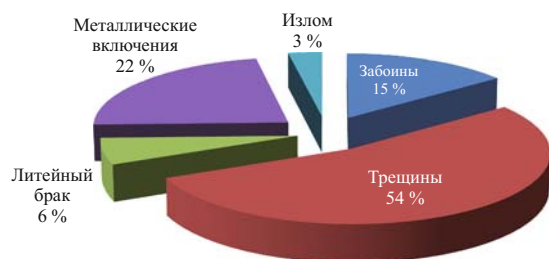


Рис. 1. Основные неисправности и дефекты полимерных сепараторов

ников качения (15 лет) противоречат данные, приведенные в стандарте на этот полимер, где декларируется снижение прочностных характеристик полиамида до 50 % по истечении одного года (причем только при его хранении) [1, 2].

Анализ литературных данных показал, что разработанные расчетные модели изнашивания весьма приближенно оценивают параметры для материала, модифицированного трением, т.е. подверженного фактическому износу в процессе эксплуатации.

Расчетные модели оценки интенсивности изнашивания полимеров и резин, включающие кинетические выражения С. Б. Ратнера, весьма сложны для практического использования из-за невозможности получения некоторых констант изнашивания [3, 4].

Проведенный анализ позволяет заключить, что единая теория определения причин повреждаемости и разрушения изделий из полимерных материалов отсутствует [3 – 5].

Пригодность изделий из полимерных материалов при производстве ремонтных работ, как правило, устанавливают визуально операторы (субъективный параметр) ремонтных участков.

Объективность диагностирования, в частности, полиамидных сепараторов ограничена особенностями приборов, посредством которых проводится контроль целостности сепаратора, подвергнутого критическому нагружению.

Цель данной работы — исследования кинетики разрушений полиамидных материалов сепараторов буксовых узлов. С учетом вышеизложенного были поставлены следующие задачи:

исследование конструктивных особенностей, режимов эксплуатации, способов контроля и технологии ремонта буксовых узлов подвижного состава;

определения наиболее информативных прочностных показателей для полимерных конструктивных материалов;

моделирование ситуаций, соответствующих внешним условиям работы буксовых узлов подвижного состава;

экспериментальное исследование динамики изменений прочностных характеристик сепараторов в зависимости от условий их эксплуатации;

определение кинетики разрушения (трещинообразования) полиамидных материалов.

Необходимо отметить, что полимерные сепараторы пришли на смену латунным. Их изготавливают из композитных армированных стекловолокном полиамидов марки «Армид ПА СВ 30-1ЭТМ» и др. В конструкции сепаратора из полиамида (ПА) (по сравнению с сепараторами из медных сплавов) увеличено количество тел качения в подшипниковом узле. Опыт эксплуатации корпорацией ОАО РЖД с 1997 г. данных сепараторов подшипников серий 30-42726Е2М, 30-232726Е2М в буксах грузовых, а с 2001 г. — и пассажирских вагонов показал как их преимущества, так и ряд недостатков. Отметим, что при выпуске сепараторов дата производства на них не маркируется.

Теоретических обоснований повреждаемости и разрушения изделий из полимерных материалов, как было отмечено ранее, не найдено, а поэтому для определения причин возникновения неисправностей вагонами выбран экспериментальный метод.

Исходя из анализа видов и случаев брака [6] в качестве объекта исследования выбран основной элемент буксового узла подвижного состава ОАО РЖД — стеклонаполненный полиамидный сепаратор роликового подшипника. Проведены исследования отбраковки полиамидных сепараторов за 2010 – 2015 гг. по ЛВЧД-7 г. Иркутска. Результаты исследований представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показал, что наиболее частыми причинами отбраковки являются трещины в поверхностном слое сепаратора. Причем при снижении за этот период основных неисправностей и дефектов полимерных сепараторов уровень отбраковки по «трещинам» не снижается, а в некоторых случаях — повышается. Так, по трещинам (ЛВЧД-7 г. Иркутска) было отбраковано 54 % сепараторов, что в абсолютном количестве равно более чем 1,5 тысячам штук.

Проведенные ранее исследования показали, что количество брака непосредственно связано с сезонностью (погодно-климатическими условиями) эксплуатации [7], но не выявили причин возникновения дефектов.

Для оценки интенсивности изнашивания полимеров и резин построены расчетные модели с использованием кинетических выражений [8]. Так, С. Б. Ратнер предложил расчетную модель изнашивания, определяемую формулой

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{U_0 - f\gamma\sigma}{R\vartheta}\right), \quad (1)$$

где I_0 — константа изнашивания; U_0 — энергия активации разрушаемых связей; σ — напряжение; γ — постоянная, связанная со структурой материала; f — коэффициент трения; $R\vartheta$ — энергия теплового движения. Особенностью полученного выражения является

наличие в эффективной величине энергии активации (числитель дроби) механической составляющей, выраженной вторым слагаемым. Однако физический смысл констант I_0 , γ и в этом случае не ясен.

Иная модель изнашивания при фреттинге представлена в работе [9]. Она отражает связь механических и физико-химических свойств материала с характеристиками микрогеометрии контакта и параметрами внешних воздействий. Скорость линейного износа определяется по следующей зависимости:

$$J = \frac{\varepsilon C_m k T \sigma_{\text{экв}} L}{\alpha h \sigma_b^2 A_a d}, \quad (2)$$

где ε — предельное относительное удлинение; C_m — атомная теплоемкость; $\sigma_{\text{экв}}$ — эквивалентная нагрузка; d — диаметр элементарного пятна контакта; h — постоянная Планка; L — проскальзывание на контакте; α — коэффициент теплового линейного расширения; σ_b — предел прочности; A_a — номинальная площадь контакта. Эквивалентная нагрузка

$$\sigma_{\text{экв}} = 3\tau = 3(q_r \mu + 2\pi A f \sqrt{\rho G}), \quad (3)$$

где ρ — плотность материала; G — модуль сдвига; q_r — фактическое давление в контакте; f и A — характеристики режима фреттинга — частота и среднегеометрическая амплитуда осцилляции в плоскостях контакта. При этом механизм разрушения материала поверхностного слоя рассматривается как атермический, а его активационные параметры и скорость разрушения (частота активации локального объема) оцениваются аналитическим путем [10]. Однако методики их экспериментального определения и интерпретация физического смысла также требуют дальнейшего совершенствования.

Более того, при использовании приведенной расчетной модели изнашивания определенную сложность представляет оценка ее параметров для материала, модифицированного трением поверхностного слоя. Кроме того, учет влияния различных способов модифицирования поверхностей через коэффициент трения [9] не всегда оправдан, поскольку не существует надежной корреляции между фрикционными и противозносными характеристиками материалов.

В большинстве исследований работоспособности цилиндрических роликоподшипников повышение их износостойкости связывают с оптимизацией геометрии поверхностей трения, что отражено в теоретических [11] и экспериментальных работах А. В. Гайдамака [12]. Вместе с тем такой подход следует признать недостаточно эффективным из-за невозможности учета всех видов деформации деталей в процессе их эксплуатации.

Из приведенного анализа следует, что имеющиеся оценки активационных параметров разрушения материалов недостаточны для проведения расчетов на из-

нос, так как они не учитывают ряд существенных факторов: влияния среды, модификации и пр.

Неоднородность и анизотропия материала поверхностного слоя не позволяют использовать для его описания классические теории (упругости, механики сплошной среды и др.) [13]. Поэтому заранее рассчитать такие параметры, как прочность межатомных связей в кристаллической решетке, твердость, размеры дислокационных ячеек и т.п., при помощи известных теоретических методов не представляется возможным. Единственным источником данных в таком случае остается эксперимент, проведенный в строго выдержанных условиях [14].

Практика показала, что ударная вязкость позволяет судить о стойкости материалов к хрупкому разрушению, однако данный критерий не имеет исчерпывающего физического обоснования по ряду причин. Во-первых, поверхность разрушения является трехмерной, поэтому точная оценка ее площади проблематична. Во-вторых, большая часть энергии тратится не на образование новых поверхностей при растрескивании, а на предшествующую пластическую деформацию, сосредоточенную в некотором объеме образца, прилегающем к месту разрушения. В этой связи В. В. Федоров определил ударную вязкость как условный параметр, не в полной мере пригодный для применения в окончательных расчетах на прочность. Поэтому за показатель прочности и износостойкости полимерного материала приняты комплексные динамические показатели его твердости и пластичности (вязкости), соответствующие условиям эксплуатации.

В работе [15] подробно рассмотрены условия эксплуатации полиамидных сепараторов, в частности климатические. В рамках данного исследования прослежены метеорологические данные последних лет по городам Иркутск, Братск, Улан-Удэ. Динамика сезонных показателей температуры и влажности оказалась достаточно стабильной.

Более того, метеорологические данные отмеченных регионов соответствуют погодным условиям широт большей части Транссибирской магистрали РЖД, представленной на рис. 2 (карта РЖД). Таким образом, анализ климатических и природных условий эксплуатации позволил определить условия моделирования сезонностей, соответствующих уральскому, сибирскому и дальневосточному дивизионам РЖД.

Для проведения экспериментальных исследований в соответствии с ГОСТ 4647–80 были получены образцы из полиамидных сепараторов для испытаний на ударную вязкость и твердость. Согласно ВНИИЖТ [16] образцы изготавливали из наиболее нагружаемых элементов сепаратора. Режимы обработки образцов при их изготовлении подбирали таким образом, чтобы температурные воздействия от резания не оказывали влияния на структуру полиамида. Образцы получали по единой технологии одновременно на весь комплекс экспериментов. Всего было испытано более 150 об-



Рис. 2. Исследованные климатические и природные зоны эксплуатации РЖД

разцов, изготовленных из сепараторов из полиамида «Армид» различных заводов-изготовителей.

Испытание образцов полимерных материалов проводили (на установке маятникового копра модели 2083 КМ-0,4) на двухопорный изгиб (метод Шарпи) по ГОСТ 9454, ГОСТ 9455, ISO 148-2-1998, ASTM-A370, EN 100045-1. Режимы испытаний — постоянные, потенциальная энергия топора $P_p = \text{const} = 2J$. Испытывали по семь – девять образцов одного геометрического размера. Их подвергали однократному воздействию независимо от состояния после испытаний. Ударная вязкость образцов без надрезов [в кДж/м или (кгс · см)/см]

$$a_n = A_n/b_s, \quad (4)$$

где A_n — энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза, Дж (кгс · см); b — ширина образца по его середине, мм (см); s — толщина образца по его середине, мм (см).

Для определения твердости образцов использовали прибор ТЭМП-3. Применяемый метод динамического измерения твердости полимеров характеризуется широким диапазоном и малой погрешностью измерений. Измерение проводили по шкале Лейба, которая соответствует всем требованиям стандарта ASTM A956.

Полученные данные позволили оценить состояние исследуемого материала в смоделированных условиях, соответствующих реальным условиям эксплуатации. Кроме того, пространственное измерение твердости дало возможность выявить очаги и изменения, возникшие в материале в процессе его эксплуатации, определить характер и зону воздействия источника разрушений, а также существенно повысить достоверность оценки состояния полимера в стадии его активной эксплуатации.

Таким образом, в смоделированных условиях, соответствующих реальным климатическим условиям эксплуатации регионов Урала, Сибири и Дальнего Востока, определены твердость и ударная вязкость образцов полиамидных сепараторов.

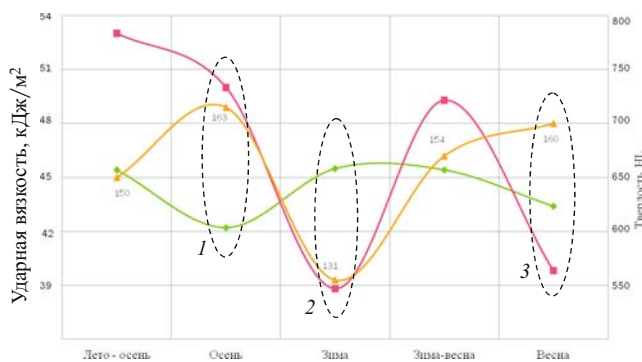


Рис. 3. Результаты экспериментального определения твердости, ударной вязкости и отбраковки стеклонаполненных полиамидных сепараторов: ◆ — твердость; ■ — ударная вязкость; ▲ — отбракованные сепараторы

Полученные экспериментальные результаты — твердость, ударная вязкость образцов полиамида и статистика отбраковки стеклонаполненных полиамидных сепараторов — представлены на рис. 3.

Анализ данных позволил определить причины возникновения неисправностей полиамидных сепараторов в процессе их эксплуатации.

Так, на рис. 3 выделены три характерные зоны (1 – 3). В рамках данных исследований им присвоены термины «осеннего разрушения», «зимнего разрушения» и «весеннего разрушения» соответственно. Найдены условия, при которых происходит повышенное изнашивание, как деформационное, так и усталостное: осеннему разрушению соответствуют 163 ед, весеннему — 160 ед.

Зона 2 зимнего разрушения является самой благоприятной для эксплуатации подвижного состава. Это период минимального количества отбракованных сепараторов, что подтверждают статистические исследования браковки сепараторов ЛВЧД-7 г. Иркутска.

Несмотря на идентичность динамики отбраковки полиамидных сепараторов в осенний и весенний периоды эксплуатации (163 и 160 единицы) физические причины возникновения их усталостных разрушений имеют разную природу. Так, при упрочнении конструкционных материалов, вызванных снижением температуры среды, изменение твердости сопровождается уменьшением пластичности, которая напрямую зависит от влажности.

Исходя из полученных в ходе исследований результатов, можно сделать вывод, что причинами разрушения полиамидных сепараторов подшипников буксовых узлов подвижного состава ОАО РЖД являются:

в осенний период эксплуатации — высокая пластичность в сочетании с малой твердостью, активирующая деформационные формы изнашивания;

в весенний период эксплуатации — высокая твердость в сочетании с малой пластичностью, что вызывает усталостные разрушения.

Практическую значимость полученных результатов можно определить после разработки технологии подготовки и восстановления работоспособности полиамидных сепараторов в демисезонные периоды эксплуатации подвижного состава, что является темой дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 10589–87. Полиамид 610 литьевой. — М.: Изд-во стандартов, 1987. — 12 с.
- ГОСТ 22372–77. Материалы диэлектрические. Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. — М.: Изд-во стандартов, 1977. — 12 с.
- Громаковский Д. Г., Ефимов В. П., Ковтунов Е. П., Мохонько Е. П., Кулаков Г. А., Ибатуллин И. Д. Триботехнические основы повышения износостойкости рельс, колес и колесных подшипников / Международная науч.-техн. конференция «Актуальные проблемы надежности технологических, энергетических и транспортных машин»: науч. тр. — Самара: Машиностроение, 2003. С. 207 – 212.
- Громаковский Д. Г., Ибатуллин И. Д. Новый метод оценки пластичности материалов / Семинар «Акустико-эмиссионный метод диагностики на железнодорожном транспорте»: сб. докл. — СПб.: НП Объединение разработчиков и производителей наукоемкой продукции для железных дорог, 2003. С. 51 – 56.
- Геккер Ф. Р., Хайрамов С. И. Влияние динамического контактного взаимодействия на силу трения скольжения / Машиноведение. 1985. № 5. С. 88 – 93.
- Богинский О. И. Укреплять безопасность движения / Вагоны и вагонное хозяйство. 2007. № 4(12). С. 10 – 13.
- Лившиц А. В., Машович А. Я., Филиппенко Н. Г. Аспекты электротермической обработки материалов электромагнитным полем высокой частоты / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2011. Вып. 2(30). С. 135 – 140.
- Финкель В. М. Физические основы торможения разрушения. — М.: Металлургия, 1977. — 360 с.
- Лихачев В. А., Малинин В. Г. Структурно-аналитическая теория прочности. В 2 т. — СПб.: Наука, 1995.
- Закревский В. А., Похотин В. А. Автоионизационный механизм разрыва химических связей в макромолекулах / Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. 23А. № 3. С. 658 – 667.
- Гайдамака А. В., Борзилов И. Д., Дунай Л. М. Исследование напряженного состояния конструкции сепаратора крупногабаритных роликовых подшипников / Вестник ХГПУ. 1997. Вып. 7. С. 5 – 7.
- Гайдамака А. В., Алифиренко В. Ю. Влияние геометрии маслоудерживающей канавки в гнездах сепаратора со стороны поверхностей трения колец на напряженно-деформированное состояние его конструкции / Вестник ХГПУ. 2010. Вып. 40. С. 79 – 82.
- Демкин Н. Б., Рыжов Э. В. Качество поверхности и контакт деталей машин. — М.: Машиностроение, 1981. — 244 с.
- Ибатуллин И. Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев. — Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2008. — 387 с.
- Филиппенко Н. Г. Математическая модель процесса высокочастотной обработки полимерных материалов / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2012. Вып. 1 (33). С. 76 – 79.
- Аверин Н. А., Русанов О. А., Иванов С. Г. Исследования нагруженности полиамидных сепараторов для буксовых подшипников методом конечных элементов / Вестник ВНИИЖТ. 2007. № 3. С. 24 – 29.

REFERENCES

- RF State Standard 10589–87. Polyamide 610 injection molding. — Moscow: Izd. standartov, 1987. — 12 p. [in Russian].
- RF State Standard 22372–77. The dielectric materials. Methods of determining dielectric permeability and tangent of dielectric loss angle. — Moscow: Izd. standartov, 1977. — 12 p. [in Russian].
- Gromakovskii D. G., Efimov V. P., Kovtunov E. P., Mokhon'ko E. P., Kulakov G. A., Ibatullin I. D. Tribological basis for improving the wear resistance of rail, wheels and wheel bearings / International scientific-technical. conference "Actual problems of reliability of technological, power and transport machines": scientific works. — Samara: Mashinostroenie, 2003. P. 207 – 212 [in Russian].
- Gromakovskii D. G., Ibatullin I. D. A new method of measuring plasticity of materials / Seminar "Acoustic Emission Diagnostic Method for Railway Transport": a collection of reports. — St. Petersburg: NP Ob"edinenie razrabotchikov i proizvoditelei naukoemkoi produktsii dlya zheleznikh dorog, 2003. P. 51 – 56 [in Russian].
- Gekker F. R., Khairamiev S. I. The influence of dynamic contact interaction of hard friction / Mashinovedenie. 1985. N 5. P. 88 – 93 [in Russian].
- Boginskii O. I. To strengthen the safety / Vagony Vagon. Khoz. 2007. N 4(12). P. 10 – 13 [in Russian].
- Livshits A. V., Mashovich A. Ya., Filippenko N. G. Aspects of electro-thermal materials processing by electromagnetic field of high frequency / Sovr. Tekhnol. Sist. Analiz. Modelir. 2011. Issue 2(30). P. 135 – 140 [in Russian].
- Finkel' V. M. The physical basis of inhibition of destruction. — Moscow: Metallurgiya, 1977. — 360 p. [in Russian].
- Likhachev V. A., Malinin V. G. The structural-analytical theory of strength. In 2 vols. — St. Petersburg: Nauka, 1995 [in Russian].
- Zakrevskii V. A., Pokhotin V. A. Auto-ionization mechanism of rupture of chemical bonds in macromolecules / Vysokomol. Soed. 1981. Vol. 23A. N 3. P. 658 – 667 [in Russian].
- Gaidamaka A. V., Borzilov I. D., Dunai L. M. Investigation of the stress state of the separator oversized roller bearings / Vestnik KhGPU. 1997. Issue 7. P. 5 – 7 [in Russian].
- Gaidamaka A. V., Alifirenko V. Yu. Influence of geometry mallo-donitae grooves in the nests of the separator-side surfaces of the friction rings on the stress-strain state of its design / Vestnik KhGPU. 2010. Issue 40. P. 79 – 82 [in Russian].
- Demkin N. B., Ryzhov E. V. The surface quality and contact of machine parts. — Moscow: Mashinostroenie, 1981. — 244 p. [in Russian].
- Ibatullin I. D. The kinetics of fatigue damage and fracture of surface layers. — Samara: Izd. Samar. Gos. Tekhn. Univ., 2008. — 387 p. [in Russian].
- Filippenko N. G. Mathematical model of the process of high-frequency processing of polymeric materials / Sovr. Tekhnol. Sist. Analiz. Modelir. 2012. Issue 1(33). P. 76 – 79 [in Russian].
- Averin N. A., Rusanov O. A., Ivanov S. G. Study of the loading of polyamide cages for axlebox bearings by finite element method / Vestnik VNIIZhT. 2007. N 3. P. 24 – 29 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-48-51

УДК (UDC) 620.172.2:621.791.03

ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6Ч, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛС

© Владимир Сергеевич Ерасов, Надежда Алексеевна Ночовная,
Андрей Викторович Лавров, Максим Сергеевич Грибков

Всероссийский институт авиационных материалов, Москва, Россия; e-mail: lavrov.viam@yandex.ru

Статья поступила 9 августа 2016 г.

Исследованы стыковые сварные соединения плит толщиной 30 мм из титанового сплава ВТ6ч, выполненные электронно-лучевой сваркой. Определены механические свойства основного металла и сварных соединений. Установлено, что пластическая деформация в разрушенных сварных образцах локализуется в основном металле на удалении от сварного шва. Следствием этого является снижение величины относительного равномерного удлинения в зоне сварного шва по сравнению с зоной основного металла. Для исследования механических свойств металла шва как вдоль, так и перпендикулярно направлению шва разработаны специальные образцы с уменьшенной рабочей частью. Прочностные характеристики металла шва как вдоль, так и перпендикулярно его направлению превысили соответствующие характеристики основного металла. В то же время пластические характеристики металла шва оказались ниже, чем у основного металла. Полученные результаты соответствуют литературным данным.

Ключевые слова: титановый сплав; электронно-лучевая сварка; механические свойства; образцы для испытаний.

ESTIMATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF WELDED JOINTS OF VT6Ch TITANIUM ALLOY OBTAINED BY THE METHOD OF ELECTRON BEAM WELDING

© Vladimir S. Erasov, Nadezhda A. Nochovnaya, Andrey V. Lavrov, and Maksim S. Gribkov

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, 17, Radio str., Moscow 105005, Russia.

Submitted August 9, 2016.

The butt welded joints of 30-mm plates made of titanium alloy VT6ch obtained by electron-beam welding are studied. The mechanical properties of the base metal and welded joints are determined. Plastic deformation in the broken welded samples is localized in the base metal at a distance from the weld which is characterized by a decrease in the value of the relative uniform elongation (stretch ratio) in the weld zone compared to the zone of base metal. Special specimens with a reduced working part have been developed to study the mechanical properties of the weld metal both along and perpendicular to the weld direction. The strength characteristics of the weld metal in both directions exceed the corresponding characteristics of the base metal while the plastic characteristics of the weld metal are lower than that of the base metal. The obtained results match the available literature data.

Keywords: titanium alloy; electron beam welding; mechanical properties; test specimens.

Конструкционные титановые сплавы — перспективные металлические материалы для изготовления планера воздушных судов [1–4]. В настоящее время актуальна задача разработки технологии сварки конструктивных титановых сплавов [5, 6], поскольку для снижения массы планера целесообразно заменить болтовые и заклепочные соединения сварными [7–9].

Для сварки крупногабаритных узлов из титановых сплавов одной из наиболее перспективных является электронно-лучевая сварка (ЭЛС) [10–12]. Она позволяет получать узкие и глубокие швы с минимальными сварочными деформациями, а также малой зоной термического влияния, что исключает необходимость проведения упрочняющей термической обработки.

Цель работы — определение механических свойств сварных соединений ковано-катаных плит из титанового сплава ВТ6ч толщиной 30 мм, выполненных методом ЭЛС.

Плиты из сплава ВТ6ч сваривали встык ЭЛС-методом на автоматизированном комплексе электронно-лучевой сварки АЭЛТК-11-486 вертикальным лучом за один проход при ускоряющем напряжении 60 кВ. Сварные соединения подвергали вакуумному стабилизирующему отжигу в течение 1 ч с последующим охлаждением в печи¹.

¹ Работа выполнялась под руководством и при непосредственном участии А. В. Свиридова, которому авторы выражают свою благодарность.



Рис. 1. Образец для определения механических свойств основного металла и прочности сварного соединения: стрелкой показано место расположения сварного шва на сварных образцах

Механические свойства основного металла в состоянии поставки и прочность сварного соединения исследовали на образцах шириной 20 мм, толщиной 4 мм и длиной рабочей части 100 мм (рис. 1). Сварной шов располагался в середине рабочей части образца и перпендикулярно его оси. Образцы основного металла и сварных соединений вырезали из средней части по толщине плиты таким образом, чтобы плоскость образца была параллельна плоскости плиты, а направления вырезки образцов основного металла и сварного соединения совпадали.

Испытания образцов на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 1497 и ГОСТ 6996 на универсальной электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z100 с максимальным усилием ± 100 кН (датчик силы имеет класс точности 0,5 по ISO 7500-1 в диапазоне усилий от 1 до 100 кН), используя длинноходовой экстензометр.

Все сварные образцы разрушились по основному металлу на удалении от шва.

Результаты испытаний образцов основного металла и сварного соединения представлены в табл. 1.

Видно, что сварные соединения плит практически равнопрочны с основным металлом в состоянии поставки, что совпадает с имеющимися литературными данными [10, 13, 14]. Некоторое снижение прочности сварных образцов объясняется уменьшением прочности основного металла в результате воздействия термического цикла сварки.

Внешний вид разрушенных сварных образцов представлен на рис. 2. По характеру их деформации можно сделать вывод о том, что участок образца в зоне сварного шва в процессе испытаний претерпевает значительно меньшие по величине пластические деформации, чем участки образца в зоне основного металла. В связи с этим возник вопрос исследования механических свойств металла сварного шва.

Относительное равномерное удлинение δ_p определяли на сварных образцах (см. рис. 1) при начальной длине расчетного участка, равной 10 мм, что обусловлено узостью зоны сварного шва. В результате для участка основного металла величина δ_p составила от 8 до 12 %, а для зоны сварного шва — 4 %.

В целях определения механических свойств металла шва в направлении, перпендикулярном шву, сварные образцы для испытаний на растяжение (см. рис. 1) доработали: в зоне сварного шва выфрезеровали локальную рабочую часть (рис. 3). Размеры локальной рабочей части обусловлены малой шириной шва,

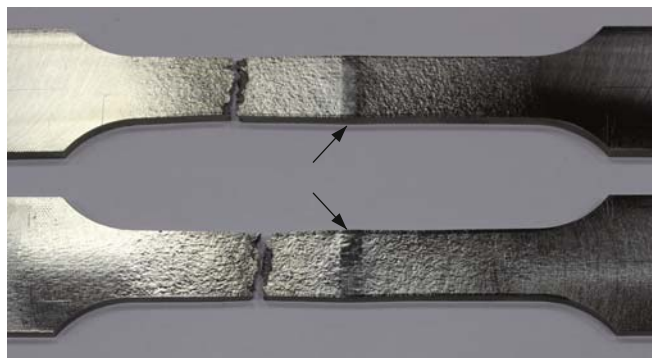


Рис. 2. Сварные образцы после испытаний на растяжение: стрелками показано расположение сварного шва

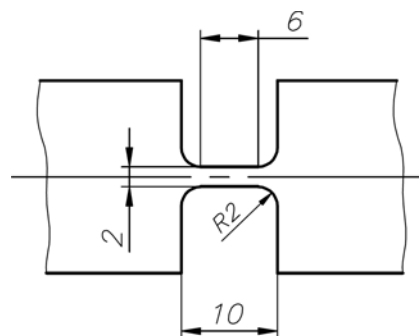


Рис. 3. Эскиз локальной рабочей части в зоне сварного шва

а также необходимостью выполнения условий для получения в ее центральном участке однородного напряженного состояния одноосного растяжения [15].

В процессе испытаний образцов с локальной рабочей частью скорость перемещения подвижного захвата уменьшалась (в отличие от испытаний полноразмерных образцов) для обеспечения требований ГОСТ 1497. Результаты испытаний представлены в табл. 2. (Отсутствие данных по δ_5 обусловлено недостаточной длиной локальной рабочей части.) Видно, что для сварного шва значения σ_b и $\sigma_{0,2}$ выше, чем для основного металла, на 100 – 120 и 160 – 200 МПа соответственно. Этим можно объяснить отмеченное ранее пониженное значение δ_p металла шва по сравнению с основным металлом на сварных образцах.

Таблица 1. Результаты испытаний на растяжение образцов основного металла и сварных соединений (сплав ВТ6ч, плита 30 мм)

Образец	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %
Продольное направление			
Основной металл в исходном состоянии	940 – 950	790 – 820	7,9 – 11,0
Сварное соединение	930 – 950	—	—
Поперечное направление			
Основной металл в исходном состоянии	960 – 970	800 – 840	8,5 – 12,0
Сварное соединение	950 – 960	—	—

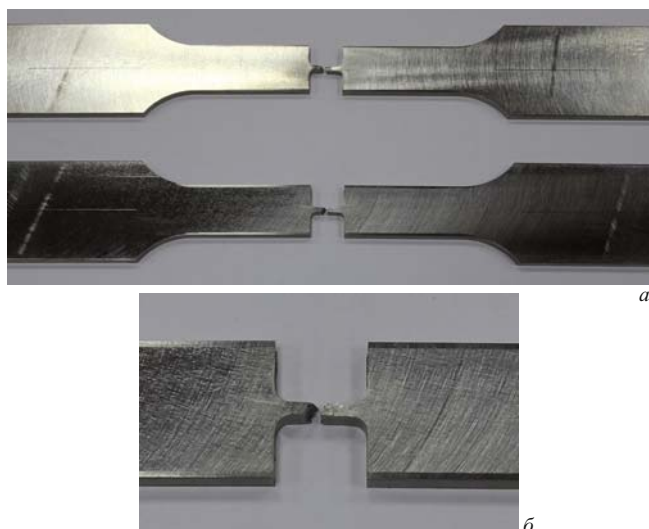


Рис. 4. Образцы с локализованной рабочей частью (а) и внешний вид этой части после испытаний на растяжение (б)

Внешний вид разрушенных образцов с локализованной рабочей частью представлен на рис. 4.

Отмеченное повышенное значение прочностных свойств металла шва по сравнению с основным металлом свидетельствует о формировании в металле шва в процессе стабилизирующего отжига мелкодисперсной двухфазной структуры в результате распада α' -фазы [13, 14].

Для определения механических свойств металла шва вдоль направления шва были изготовлены и испытаны образцы, представленные на рис. 5. Направление сварного шва совпадало с поперечным направлением основного металла плит. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Можно отметить, что после стабилизирующего отжига сварного соединения, полученного методом ЭЛС, пластичность металла шва в направлении вдоль шва удовлетворительна. При этом значения δ_5 для металла шва ниже, чем для основного металла в состоянии поставки, что согласуется с литературными данными [13].

Таким образом, проведенное исследование свойств стыковых сварных ЭЛС-соединений плит из сплава ВТ6ч толщиной 30 мм показало, что металл

Таблица 2. Результаты испытаний образцов с локальной рабочей частью в направлении, перпендикулярном сварному шву

Направление основного металла	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
Продольное	1060	980
Поперечное	980 – 1070	910 – 1000

Таблица 3. Результаты испытаний образцов металла шва в направлении вдоль шва

Номер образца	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %
№ 1	1060	960	6,5
№ 2	1030	930	8,4

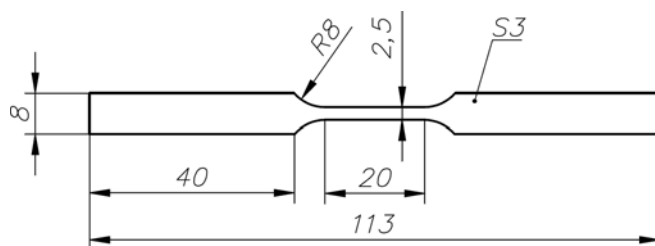


Рис. 5. Схема образца для испытаний на растяжение вдоль шва

сварного шва имеет более высокие значения прочностных характеристик, чем основной металл в состоянии поставки, как вдоль шва, так и в перпендикулярном направлении. При этом δ_5 металла шва ниже пластичности основного металла. Указанные результаты совпадают с литературными данными [10, 13, 14]. Для более точного сопоставления характеристик основного металла и металла шва необходимо провести оценку механических свойств основного металла в состоянии поставки, а также в зоне термического влияния сварных соединений на образцах с уменьшенной рабочей частью (см. рис. 5), что предполагается осуществить в дальнейшем.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [2]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. России нужны материалы нового поколения / Редкие земли. 2014. № 3. С. 813.
2. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е. Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информационных материалов. Изд. 3-е. — М.: ВИАМ, 2015. — 720 с.
4. Анташев В. Г., Ночовная Н. А., Ширяев А. А., Изотова А. Ю. Перспективы разработки новых титановых сплавов / Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. С. 60 – 67.
5. Ночовная Н. А., Панин П. В. Анализ остаточных макронапряжений в сварных соединениях титановых сплавов разных классов / Труды ВИАМ. 2014. № 5. Ст. 02. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-2-2.
6. Арисланов А. А., Гончарова Л. Ю., Ночовная Н. А., Гончаров В. А. Перспективы использования титановых сплавов в слоистых композиционных материалах / Труды ВИАМ. 2015. № 10. Ст. 04. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
7. Лукин В. И., Ковальчук В. Г., Голев Е. В., Ходакова Е. А. Сварка высокопрочных коррозионно-стойких сталей / Труды ВИАМ. 2015. № 5. Ст. 04. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-4-4.
8. Лукин В. И., Иода Е. Н., Пантелеев М. Д., Скупов А. А. Влияние термической обработки на характеристики сварных соединений высокопрочных алюминийлитиевых сплавов / Труды ВИАМ. 2015. № 4. Ст. 06. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-6-6.
9. Егоров Р. В., Овчинников В. В., Магнитов В. С., Лукин В. И. Особенности структуры и свойств сварных соединений алюминиевого сплава В-1469, выполненных электронно-лучевой сваркой / Сварка и диагностика. 2011. № 3. С. 18 – 22.

10. Гуревич С. М. и др. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов. — Киев: Наукова думка, 1986. — 240 с.
11. Сварка. Резка. Контроль: Справочник. В 2-х томах. Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Алешина, Г. Г. Чернышова. — М.: Машиностроение, 2004. — 624 с.
12. Г. А. Кривов и др. Сварка в самолетостроении. — Киев: «МИИВЦ», 1998. — 695 с.
13. Моисеев В. Н. и др. Сварные соединения титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1979. — 248 с.
14. Гуревич С. М. и др. Сварка высокопрочных титановых сплавов. — М.: Машиностроение, 1975. — 150 с.
15. Фрохт М. М. Фотоупругость. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. Т. II. — М. — Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. — 488 с.

REFERENCES

1. Kablov E. N. The new generation of materials is required for Russia / Redkie zemli. 2014. N 3. P. 813 [in Russian].
2. Kablov E. N. Innovative workings out of the All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials on realization "Strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030" / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Kablov E. N. Tendencies and reference points of innovative development of Russia: a collection of scientific information materials. 3rd Edition. — Moscow: VIAM, 2015. — 720 p. [in Russian].
4. Antashev V. G., Nochovnaya N. A., Shiryayev A. A., Izotova A. Yu. Prospects of working out of new titanium alloys / Vestnik MGTU im. N. É. Bauman. Ser. Mashinostr. 2011. P. 60 – 67 [in Russian].
5. Nochovnaya N. A., Panin P. V. The analysis of residual macropressure in welded connections of different classes of titanium alloys / Trudy VIAM. 2014. N 5. Art. 02. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-5-2-2. [in Russian]
6. Arislanov A. A., Goncharova L. Yu., Nochovnaya N. A., Goncharov V. A. Prospects of use of titanium alloys in layered composite materials / Trudy VIAM. 2015. N 10. Art. 04. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4 [in Russian].
7. Lukin V. I., Koval'chuk V. G., Golev E. V., Khodakova E. A. Welding of high-strength corrosion-resistant steels / Trudy VIAM. 2015. N 5. Art. 04. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-4-4 [in Russian].
8. Lukin V. I., Ioda E. N., Panteleev M. D., Skupov A. A. Influence of heat treatment on characteristics of welded connections high-strength Al-Li alloys / Trudy VIAM. 2015. N 4. Art. 06. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-6-6 [in Russian].
9. Egorov R. V., Ovchinnikov V. V., Magnitov V. S., Lukin V. I. Features of structure and the properties of welded connections of aluminium alloy V-1469 produced by electron beam welding / Svarka Diagn. 2011. N 3. P. 18 – 22 [in Russian].
10. Gurevich S. M., et al. Metallurgy and technology of welding of the titanium and its alloys. — Kiev: Naukova dumka, 1986. — 240 p. [in Russian].
11. Aleshin N. P., Chernyshov G. G. (eds.). Welding, cutting, control. Manual. In 2 vols. Vol. 1. — Moscow: Mashinostroenie, 2004. — 624 p. [in Russian].
12. G. A. Krivov, et al. Welding in aircraft construction. — Kiev: MIIVTs, 1998. — 695 p. [in Russian].
13. Moiseev V. N., et al. Welded connections of titanium alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 248 p. [in Russian].
14. Gurevich S. M., et al. Welding of high-strength titanium alloys. — Moscow: Mashinostroenie, 1975. — 150 p. [in Russian].
15. Frokht M. M. Photoelasticity. The Polarisation-optical method of research of the stresses. Vol. II. — Moscow – Leningrad: Gosudarstvennoe izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoi literatury, 1950. — 488 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-52-57

УДК (UDC) 620.172.22:622.023.25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ СЖАТИИ¹

© Сергей Викторович Сукнёв

Институт горного дела Севера им. Н. В. Черского СО РАН, г. Якутск, Россия; e-mail: suknyov@igs.ysn.ru

Статья поступила 26 июля 2016 г.

Проведен анализ стандартных методов лабораторного определения модуля упругости горных пород при одноосном сжатии, отмечены их преимущества и недостатки. Разработаны метод и стандарт организации, позволяющие физически корректно определять статические упругие свойства горных пород при изменении их состояния (температура, влажность). Испытание проводится путем многократного нагружения образца в диапазоне малых обратимых деформаций. Перед испытаниями образец обязательно уплотняют (два цикла нагружения). На последующих циклах проверяют условия обратимости и линейности деформаций, затем их измеряют. Приведены примеры определения модуля упругости алевролитов вмещающих пород на месторождении алмазов трубки «Ботубинская» в зависимости от температуры и влажности.

Ключевые слова: горные породы; сжатие; модуль упругости; низкие температуры; влажность.

DETERMINATION OF THE MODULUS OF ELASTICITY OF ROCKS UPON COMPRESSION

© Sergei V. Suknev

N. V. Chersky Institute of Mining of the North SB RAS, Yakutsk, Russia; e-mail: suknyov@igs.ysn.ru

Submitted July 26, 2016.

The standard methods of laboratory determination of the elasticity modulus of rocks under uniaxial compression are analyzed and their advantages and shortcomings are discussed. A test method and internal standard which enable physically correct determination of the static elastic properties of rocks upon change in their condition (temperature, moisture) are developed. Testing includes multiple loading of the specimen within the range of low reversible strains. The test is preceded by compulsory pre-compaction (2 loading cycles). Conditions of the reversibility and linearity of deformations are checked in subsequent cycles. The examples of determining the elasticity moduli of the siltstones of enclosing rocks from the «Botubinskaya» diamond deposit as a function of their temperature and moisture are presented.

Keywords: rock; compression; modulus of elasticity; low temperatures; moisture.

Упругость — фундаментальное физическое свойство горных пород, определяющее их механическое поведение [1]. Модуль упругости (модуль Юнга) используют в качестве важнейшего параметра при анализе деформаций породного массива и проектировании объектов горного строительства, таких как тоннели, подземные выработки, откосы, фундаменты [2 – 4].

Типичные диаграммы деформирования горных пород при одноосном сжатии состоят из четырех характерных участков (рис. 1). Первый участок (I) характеризует закрытие изначально присутствующих в образце микротрещин, второй (II) — упругое деформирование материала, третий (III) — начало образования новых трещин в образце, четвертый (IV) — нестабильное трещинообразование, которое завершается полным разрушением образца. Модуль упругости

материала следует определять на втором участке диаграммы деформирования. Нагружение образца за пределом упругости сопровождается накоплением повреждений, трещин, изменением структуры порового пространства и приводит к изменению его физико-механических свойств. При этом нарушается принцип обратимости: материал не возвращается в исходное состояние после снятия нагрузки даже при неизменных условиях испытания.

В настоящее время в России для определения деформационных характеристик горных пород при одноосном сжатии используют ГОСТ 28985–91 [5]. Введенный в действие в 1992 г. стандарт был переиздан без изменений в 2004 г. и получил статус межгосударственного стандарта для стран СНГ. В соответствии с ним модуль упругости материала определяют при разгрузке образца после его нагружения до определенного уровня, который должен быть не ниже 50 % от предела прочности материала при одноосном сжатии. Поскольку для большинства горных пород необрати-

¹ Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований СО РАН (проект VIII.74.5.1) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-45-05014).

мые структурные изменения, связанные с процессами образования новых трещин, начинаются при напряжениях, составляющих 30 – 50 % от предела прочности материала при одноосном сжатии [6 – 8], применение стандарта [5] для определения упругих свойств горных пород физически некорректно.

Кроме того, из-за необратимых структурных изменений невозможно повторное испытание образца, что не позволяет проследить за изменением упругих характеристик материала вследствие изменения его состояния, например, при понижении температуры. Это важно знать для проектирования горных сооружений в условиях криолитозоны или применения геотехнологий, предусматривающих замораживание породного массива. При каждой температуре необходимо проводить испытание нового образца, что не только трудоемко, но и некорректно с точки зрения постановки экспериментального исследования. Необходимо также отметить, что стандарт не распространяется на мерзлые горные породы.

За рубежом упругие свойства горных пород при одноосном сжатии определяют преимущественно по международному стандарту ASTM D7012-10 [9]. Согласно ему модуль Юнга (модуль упругости) рассчитывают по наклону диаграммы деформирования одним из трех способов (рис. 2, а – в соответственно):

по тангенсу угла наклона диаграммы в определенной точке (обычно при уровне напряжений, составляющем 50 % от предела прочности материала при одноосном сжатии);

по наклону более или менее линейного участка диаграммы, для аппроксимации которого используют при необходимости метод наименьших квадратов.

по наклону секущей, которую проводят из нуля до определенной точки диаграммы.

Стандарт предоставляет выбор способа расчета модуля Юнга, а также диапазона напряжений, в котором производится расчет, что может привести к неоднозначному и некорректному его определению. Применение первых двух способов требует предварительной математической обработки (сглаживания и аппроксимации) исходных данных, что существенно ус-

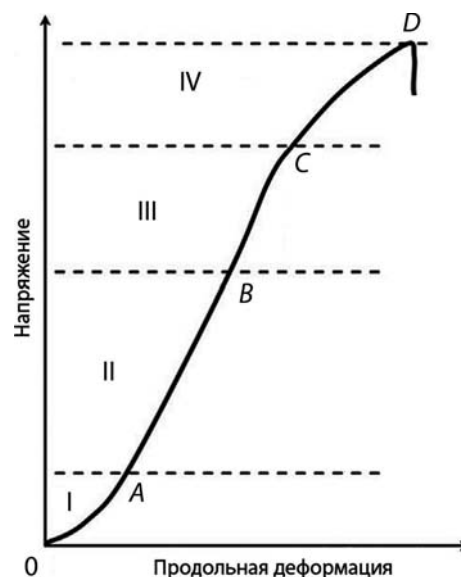


Рис. 1. Характерные участки диаграммы деформирования горной породы

ложняет процедуру вычислений. Более практичным является третий способ (см. рис. 2, в). Для его применения необходимо знать только значение измеренной деформации при определенном уровне нагружения образца. Однако в стандарте не указывается, до какой точки диаграммы необходимо проводить секущую, чтобы не попасть в область нелинейных деформаций при высоких уровнях нагружения (см. рис. 1, участки III и IV). В нем также не сообщается, каким образом при таком способе расчета следует учитывать нелинейность диаграммы на начальном участке (см. рис. 1, участок I).

Стандарт DIN EN 14580 [10] (принятый в 2005 г. и имеющий статус межгосударственного стандарта для стран ЕС), в отличие от стандарта ASTM D7012-10, содержит четкие указания по поводу диапазона измерения деформаций для определения модуля упругости. Нижнее напряжение σ_u (см. рис. 1, точка A) составляет 2 %, а верхнее σ_0 (точка B) — 33 % от пре-

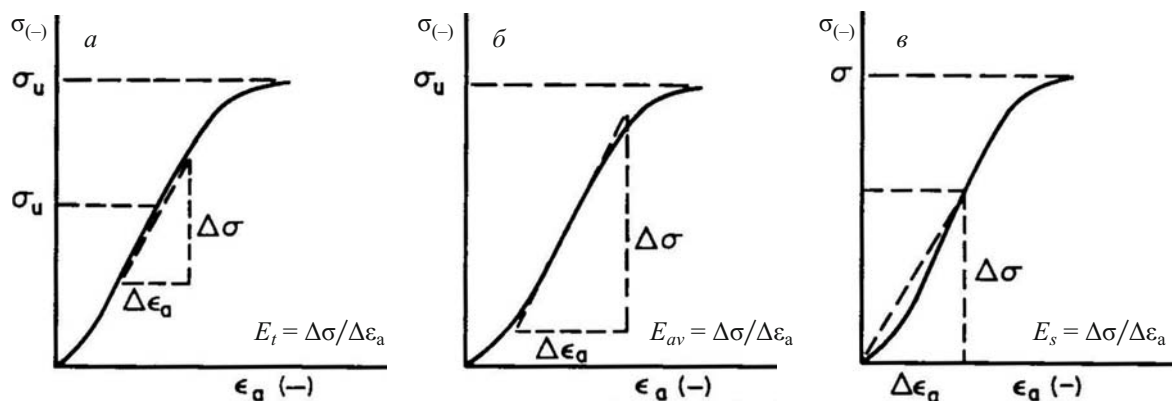


Рис. 2. Диаграммы напряжение — продольная деформация для определения модуля Юнга [9]



Рис. 3. Испытательная машина UTS 250 с температурной камерой

дела прочности материала при одноосном сжатии. Модуль упругости

$$E = \frac{\sigma_0 - \sigma_u}{(\epsilon_a)_0 - (\epsilon_a)_u}, \quad (1)$$

где $(\epsilon_a)_u$ и $(\epsilon_a)_0$ — измеренные продольные деформации при нижнем и верхнем напряжениях соответственно.

Еще одним существенным отличием стандарта DIN EN 14580 является обязательное уплотнение образца перед проведением измерений. Для этого его дважды подвергают нагружению до верхнего напряжения σ_0 с последующей разгрузкой до нижнего σ_u . Деформации измеряют только на третьем цикле нагружения. Предварительное уплотнение необходимо для получения стабильных деформационных характеристик материала. Соблюдение этих требований обеспечивает обратимое упругое деформирование образца во время испытания, что важно для проведения корректного исследования модуля упругости при изменении состояния материала.

Вместе с тем большой опыт, накопленный при проведении испытаний вмещающих пород алмазных месторождений Якутии, показывает, что только для крепких пород, характеризующихся низкой пористостью и находящихся в воздушно-сухом состоянии, упругий участок начинается при напряжениях, лежащих ниже установленного DIN EN 14580 значения σ_u . Для пород с более высокой пористостью, а также влажных начальный нелинейный участок диаграмм деформирования распространяется до напряжений, значительно превышающих это значение. Кроме того,

ни стандартом DIN EN 14580, ни тем более стандартами ГОСТ 28985–91 и ASTM D7012-10 не предусмотрено проведение испытаний и определение упругих свойств материала непосредственно в процессе изменения его состояния.

С учетом этого в соответствии с ГОСТ Р 1.0–2004 [11], ГОСТ Р 1.4–2004 [12] и ГОСТ Р 1.5–2004 [13] был разработан стандарт организации СТО 05282612-001–2013 «Метод определения статического модуля упругости и коэффициента Пуассона горных пород при одноосном сжатии призматических образцов», позволяющий физически корректно определять упругие характеристики горных пород, в том числе при изменении их температуры и влажности. Стандарт состоит из девяти разделов, в которых указаны область применения, метод испытания, условия испытания, приведены требования к подготовке образцов и безопасности при проведении испытания, описаны используемое испытательное оборудование, средства измерений, процедуры проведения испытания и обработки результатов. В приложении представлен пример расчета модуля упругости и коэффициента Пуассона. Стандарт утвержден и введен в действие приказом директора ИГДС СО РАН.

Для испытания образцов горных пород используют следующее оборудование: испытательный пресс ToniNORM с блоком измерительной и управляющей электроники ToniTROL (фирма Toni Technik, Германия) и электромеханическую универсальную испытательную машину UTS 250 с блоком измерительной и управляющей электроники testControl (фирма Zwick, Германия). Машина UTS 250 оснащена температурной камерой для проведения испытаний в диапазоне температур от -65 до $+250$ °C (рис. 3). Для измерения деформаций используют продольные и поперечные экстензометры 0712.001 и 0712.004 фирмы Toni Technik. Испытание проводят путем многократного нагружения образца в диапазоне малых обратимых деформаций. Для определения упругих свойств нижнее напряжение принимают равным 0,5 от верхнего напряжения. При этом верхнее напряжение не должно превышать одной трети от предела прочности материала при одноосном сжатии.

Процедура определения упругих свойств горных пород при низких климатических температурах выглядит следующим образом. Образец с установленными экстензометрами помещают в температурную камеру (рис. 4) и охлаждают до заданной температуры. О достижении в образце заданной температуры судят, во-первых, по показаниям штатного датчика температуры в камере и, во-вторых, по стабилизации показаний продольного экстензометра, установленного на образце. Полагают, что заданная температура достигнута, если показания продольного экстензометра стабильны (с точностью 0,1 мкм) в течение не менее

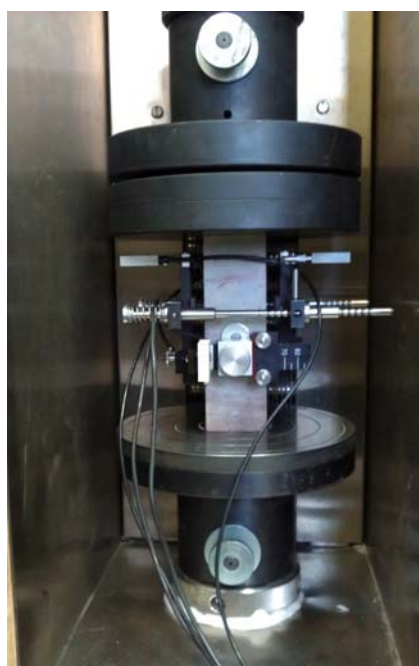


Рис. 4. Образец в температурной камере

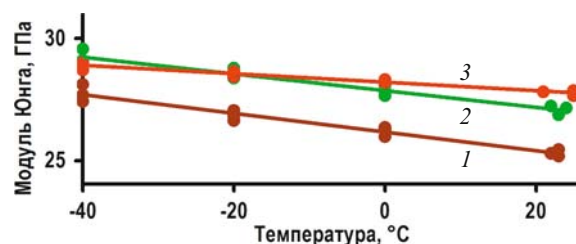


Рис. 5. Зависимости модуля Юнга алевролита от температуры для трех образцов (1 – 3 соответственно)

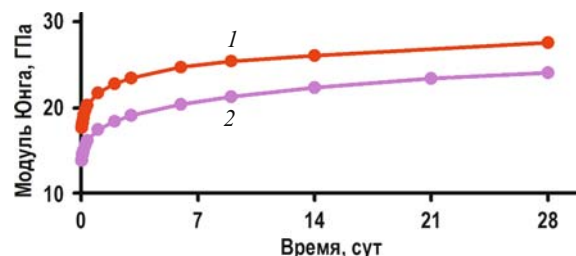


Рис. 6. Зависимости модуля Юнга алевролита от времени высушивания для двух образцов (1 и 2)

30 мин. Общее время охлаждения и выдержки образца при заданной температуре составляет 2 – 3 ч.

После охлаждения образец несколько раз подвергают циклическому нагружению со скоростью 1 МПа/с до напряжения σ_0 . Первые 1 – 2 цикла необходимы для предварительного уплотнения образца перед измерением деформаций. На последующих циклах проверяют условия обратимости и линейности деформаций и измеряют их. Для расчета модуля упругости и коэффициента Пуассона используют средние значения деформаций, измеренные на последующих циклах нагружения, что позволяет повысить точность измерения малых деформаций и, соответственно, определения упругих свойств материала. В процессе испытания с интервалом 0,1 с регистрируют изменение базы продольного и поперечного экстензометров и определяют соответствующие деформации образца. Модуль упругости рассчитывают по формуле (1). Затем образец охлаждают (или нагревают) до новой температуры и повторяют испытание.

Для исследования влияния влажности на изменение упругих свойств образец предварительно погружают в ванну с водой. Затем образец с установленными экстензометрами помещают на испытательную машину. Испытания проводят через определенные промежутки времени в процессе естественного высыхания образца при комнатной температуре. Влажность оценивают по диаграммам водонасыщения и водопотери.

Разработанный метод использовали для определения упругих свойств вмещающих пород алмазных месторождений Якутии при изменении температуры и влажности. В качестве примера приведем резуль-

таты испытаний образцов алевролита (трубка «Ботубинская»).

Образцы в воздушно-сухом состоянии (высушенные на воздухе при комнатной температуре) испытывали (каждый образец — три раза) в диапазоне температур от +20 до –40 °C. На рис. 5 приведены зависимости модуля Юнга образцов от температуры. Для предотвращения образования конденсата на поверхности образца обеспечивали его гидроизоляцию. Влажность (вес) образца контролировали как перед испытанием, так и после него. Повторное испытание проводили спустя несколько дней после предыдущего, убедившись в стабилизации воздушно-сухого состояния образца. Повторяемость результатов определения модуля Юнга составила выше 99 %. С понижением температуры модуль упругости образцов линейно возрастает со скоростью от 0,017 до 0,038 ГПа/град.

Влажные образцы испытывали при комнатной температуре. На рис. 6 показано изменение модуля Юнга в процессе высыхания образцов. Видно, что модуль Юнга алевролита монотонно увеличивается с потерей влаги образцом. Наиболее интенсивно он изменяется в первые сутки, а затем стабилизируется по мере высыхания образца. Наименьший модуль упругости материал имеет в водонасыщенном состоянии, наибольший — в воздушно-сухом состоянии, которое достигается по окончании цикла испытаний.

Имея диаграммы водопотери образцов, можно построить зависимости модуля упругости от влажности. Важно знать, как сильно изменяются упругие свойства при низких и умеренных уровнях водонасыщения.

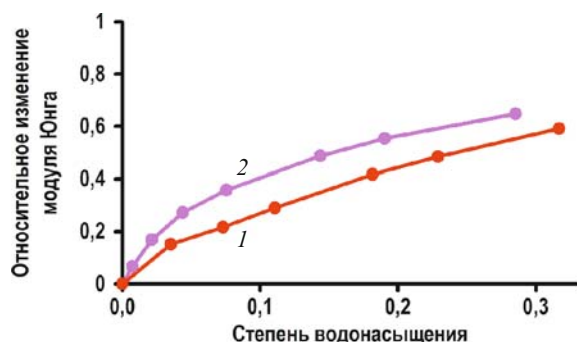


Рис. 7. Относительные изменения модуля Юнга алевролита в зависимости от степени водонасыщения для двух образцов (1 и 2)

На рис. 7 приведены зависимости модуля Юнга $\overline{\Delta E}$ от степени водонасыщения образцов η :

$$\overline{\Delta E} = \frac{E_{wet} - E_{dry}}{E_{sat} - E_{dry}}, \quad \eta = \frac{P_{wet} - P_{dry}}{P_{sat} - P_{dry}},$$

где E_{wet} , E_{dry} , E_{sat} и P_{wet} , P_{dry} , P_{sat} — модуль Юнга и вес образца во влажном, воздушно-сухом и водонасыщенном состояниях соответственно.

Изменение модуля упругости алевролита в зависимости от влажности носит нелинейный характер. При низких уровнях водонасыщения модуль упругости уменьшается быстрее, чем в воздушно-сухом состоянии: до 50 % от максимального изменения, которое достигается в водонасыщенном состоянии.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. На основе проведенного анализа методов определения упругих свойств горных пород при одноосном сжатии показано, что применение действующего ГОСТ 28985–91 физически некорректно. В наибольшей степени требованиям физической корректности отвечает стандарт DIN EN 14580, в котором обеспечивается обратимое упругое деформирование образца во время испытания. Вместе с тем отмечено, что стандартами DIN EN 14580, ГОСТ 28985–91 и ASTM D7012-10 не предусмотрено проведение испытаний и определение упругих свойств материала непосредственно в процессе изменения его состояния (температуры, влажности).

2. В соответствии с ГОСТ Р 1.0–2004, ГОСТ Р 1.4–2004 и ГОСТ Р 1.5–2004 разработан стандарт организации СТО 05282612-001–2013 «Метод определения статического модуля упругости и коэффициента Пуассона горных пород при одноосном сжатии призматических образцов», позволяющий физически корректно определять упругие характеристики горных пород, в частности, при изменении их температуры и влажности. Это имеет важное практическое значение для проектирования горных сооружений в криолитозоне и применения геотехнологий с замораживанием породного массива.

3. Согласно разработанному стандарту организации определены упругие свойства вмещающих пород алмазных месторождений Якутии. Отмечено, что с понижением температуры модуль упругости образцов алевролита (трубка «Ботуобинская») линейно возрастает со скоростью от 0,017 до 0,038 ГПа/град в диапазоне температур от +20 до –40 °С. Изменение модуля упругости алевролита в зависимости от влажности носит нелинейный характер. Наиболее быстрое его уменьшение (по сравнению с воздушно-сухим состоянием) происходит при низких уровнях водонасыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Heap M. J., Faulkner D. R.** Quantifying the evolution of static elastic properties as crystalline rock approaches failure / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2008. Vol. 45. N. 4. P. 564 – 573.
2. **Jaeger C.** Rock mechanics and engineering. — Cambridge: Cambridge University Press, 1979. — 523 p.
3. **Hoek E., Diederichs M. S.** Empirical estimation of rock mass modulus / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2006. Vol. 43. N 2. P. 203 – 215.
4. **Sonmez H., Gokceoglu C., Nefeslioglu H. A., Kayabasi A.** Estimation of rock modulus: For intact rocks with an artificial neural network and for rock masses with a new empirical equation / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2006. Vol. 43. N 2. P. 224 – 235.
5. ГОСТ 28985–91. Породы горные. Метод определения деформационных характеристик при одноосном сжатии. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 11 с.
6. **Martin C. D., Chandler N. A.** The progressive fracture of Lac du Bonnet granite / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.* 1994. Vol. 31. N 6. P. 643 – 659.
7. **Eberhardt E., Stead D., Stimpson B., Read R. S.** Identifying crack initiation and propagation thresholds in brittle rock / *Can. Geotech. J.* 1998. Vol. 35. N 2. P. 222 – 233.
8. **Hakala M., Kuula H., Hudson J. A.** Estimating the transversely isotropic elastic intact rock properties for in situ stress measurement data reduction: A case study of the Olkiluoto mica gneiss, Finland / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2007. Vol. 44. N 1. P. 14 – 46.
9. ASTM D7012-10. Standard test method for compressive strength and elastic moduli of intact rock core specimens under varying states of stress and temperatures. — West Conshohocken: ASTM International, 2010.
10. DIN EN 14580:2005–07. Prüfverfahren für Naturstein — Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls. — Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V., 2005.
11. ГОСТ Р 1.0–2004. Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения. — М.: Стандартинформ, 2007. — 12 с.
12. ГОСТ Р 1.4–2004. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения. — М.: Стандартинформ, 2007. — 8 с.
13. ГОСТ Р 1.5–2004. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения. — М.: Стандартинформ, 2007. — 35 с.

REFERENCES

1. **Heap M. J., Faulkner D. R.** Quantifying the evolution of static elastic properties as crystalline rock approaches failure / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2008. Vol. 45. N. 4. P. 564 – 573.
2. **Jaeger C.** Rock mechanics and engineering. — Cambridge: Cambridge University Press, 1979. — 523 p.
3. **Hoek E., Diederichs M. S.** Empirical estimation of rock mass modulus / *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2006. Vol. 43. N 2. P. 203 – 215.

4. Sonmez H., Gokceoglu C., Nefeslioglu H. A., Kayabasi A. Estimation of rock modulus: For intact rocks with an artificial neural network and for rock masses with a new empirical equation / Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 2006. Vol. 43. N 2. P. 224 – 235.
5. RF State Standard GOST 28985–91. Rocks. Method for determination of deformation characteristics under uniaxial compression. — Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2004. — 11 p. [in Russian].
6. Martin C. D., Chandler N. A. The progressive fracture of Lac du Bonnet granite / Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr. 1994. Vol. 31. N 6. P. 643 – 659.
7. Eberhardt E., Stead D., Stimpson B., Read R. S. Identifying crack initiation and propagation thresholds in brittle rock / Can. Geotech. J. 1998. Vol. 35. N 2. P. 222 – 233.
8. Hakala M., Kuula H., Hudson J. A. Estimating the transversely isotropic elastic intact rock properties for in situ stress measurement data reduction: A case study of the Olkiluoto mica gneiss, Finland / Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 2007. Vol. 44. N 1. P. 14 – 46.
9. ASTM D7012-10. Standard test method for compressive strength and elastic moduli of intact rock core specimens under varying states of stress and temperatures. — West Conshohocken: ASTM International, 2010.
10. DIN EN 14580:2005–07. Prüfverfahren für Naturstein — Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls. — Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V., 2005.
11. RF State Standard GOST R 1.0–2004. Standardization in the Russian Federation. Basic provisions. — Moscow: Standartinform, 2007. — 12 p. [in Russian].
12. RF State Standard GOST R 1.4–2004. Standardization in the Russian Federation. Standards of organizations. General. — Moscow: Standartinform, 2007. — 8 p. [in Russian].
13. RF State Standard GOST R 1.5–2004. Standardization in the Russian Federation. National standards of the Russian Federation. Rules of structure, drafting, presentation and indication. — Moscow: Standartinform, 2007. — 35 p. [in Russian].

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-57-59

СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРОВОЛОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПЛАТИНОВОГО СПЛАВА

© Юрий Николаевич Логинов, Александр Евгеньевич Первухин

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, АО «Екатеринбургский завод ОЦМ», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: j.n.loginov@urfu.ru

Статья поступила 30 ноября 2016 г.

STRAIN RESISTANCE OF THE PLATINUM ALLOY WIRE SAMPLES

© Yurii N. Loginov and Aleksandr E. Pervukhin

First President of Russia B. N. El'tsin Ural Federal University, JSC «Yekaterinburgskii zavod OTsM», Yekaterinburg, Russia; e-mail: j.n.loginov@urfu.ru

Submitted November 30, 2016.

New data on the mechanical properties of Pt92.5Pd4Rh3.5 platinum alloy used in the catalytic systems in chemical industry are presented. The study was conducted in two stages: i) stretching of the wire samples and plotting of the loading diagrams ii) testing of the wire samples stretched on the wire drawing machines. Data on yield strength were plotted to the tensile stress-strain diagram. Combination of the two methods made it possible to obtain data on the strain resistance in the interval of relative reduction of 0 – 93%. The practical value of the obtained results consists in the possibility of using the dependencies in the form of graphs and approximated data to state and solve the specific boundary problems regarding of plastic metal working using, e.g., the finite element method.

Keywords: platinum alloy; drawing; tensile test; stress; strain hardening curves; plasticity.

Сплавы благородных металлов на основе платиноидов отличаются высокой коррозионной стойкостью, в том числе при повышенной температуре. Сплав Pt92,5Pd4Rh3,5 используется в основном в каталитических системах химической промышленности. Следует отметить, что сопротивление деформации сплавов платины изучено недостаточно. В широко известном справочнике [1] подобная информация о

сплавах платины отсутствует. Сопротивление деформации чистой платины в виде графиков и аппроксимирующих зависимостей рассмотрено в работах [2, 3], платинородиевого сплава — в публикации [4]. В литературе механические свойства платины и ее сплавов чаще всего представлены в виде значений твердости [5, 6]. Вместе с тем в связи с разработкой и внедрением современных методов моделирования процессов

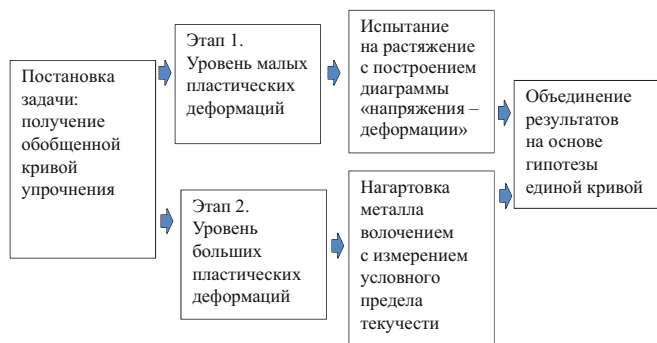


Рис. 1. Схема методики испытаний

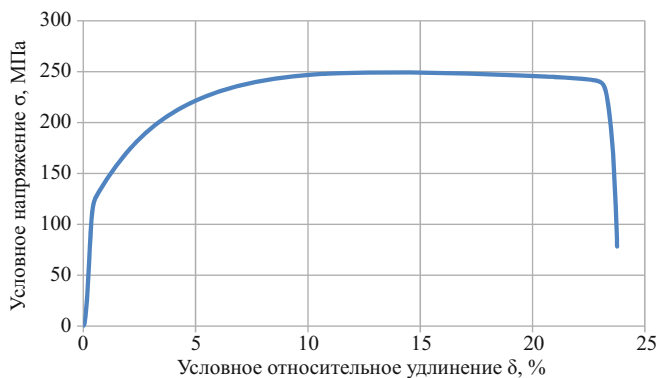


Рис. 2. Диаграмма условных напряжений при испытании сплава ПлПдРд 92,5 – 4 – 3,5

обработки давлением, в том числе штамповки [7], прокатки или волочения [8], необходимо знание конкретных механических свойств материалов.

В качестве базового метода использовали растяжение проволоки согласно стандарту [9] на испытательной машине Instron 3365, однако для обработки результатов испытаний применяли методику пересчета условных напряжений и деформаций в истинные значения. Содержание элементов в сплаве соответствовало стандарту [10], % масс.: 92,2 – 92,8 Pt; 3,8 – 4,2 Pd; 3,3 – 3,7 Rh.

Исследование выполняли в лаборатории физико-механических испытаний АО «Екатеринбургский завод ОЦМ», для последующего волочения применяли маршруты обработки этого же предприятия. В первичных опытах выявлено, что исследуемый сплав ПлПдРд 92,5 – 4 – 3,5 обладает невысоким уровнем пластических свойств, а сопротивление деформации можно описать в широком диапазоне деформаций. Поэтому исследование разбили на два этапа (рис. 1). На первом этапе обрабатывали диаграмму нагружения, которую записывали системой специализированного программного обеспечения Bluehill Lite с установлением связи между истинными напряжениями и деформациями. Это позволило получить информацию в диапазоне относительных удлинений, предшествующих началу образования шейки, т.е. до окончания режима одноосного равномерного растяжения.

В качестве исходных образцов для первого этапа испытаний отбирали отрезки проволоки в отожженном состоянии (отжиг в воздушной среде в течение 30 мин при температуре 900 °С) диаметром $d_0 = 1,20$ мм с рабочей длиной $l_0 = 100$ мм. Скорость перемещения захватов на испытательной машине составила 50 мм/мин, что соответствует скорости деформации $0,008 \text{ с}^{-1}$ в начале испытания и $0,010 \text{ с}^{-1}$ в момент разрыва образца.

При испытании фиксировали удлинение образца Δl , с помощью которого из условия постоянства объемов определяли текущий диаметр по формуле $d_i = d_0 \sqrt{l_0 / (l_0 + \Delta l)}$. По зафиксированной силе деформации P можно определить условное напряжение $\sigma_y = 4P / (\pi d_0^2)$. После растяжения обрабатывали записан-

ную диаграмму, вводя следующие обозначения: степень деформации

$$\varepsilon = 2 \ln(d_0/d_i), \quad (1)$$

истинное напряжение

$$\sigma_{\text{и}} = 4P / (\pi d_i^2). \quad (2)$$

Второй этап (см. рис. 1) исследования основан на определении условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ как напряжения, переводящего металл из состояния упругости в состояние пластичности в схеме одноосного нагружения, тем самым приближенному к понятию сопротивления деформации. Методом волочения ступенчато уменьшали диаметр проволоки, отбирая образцы диаметрами 1,20 – 0,92 – 0,77 – 0,61 – 0,53 – 0,42 – 0,32 мм. Степень деформации оценивали по формуле (1), получая следующие ее значения: 0 – 0,531 – 0,887 – 1,353 – 1,673 – 2,10 – 2,644, что соответствовало относительным обжатиям 41, 59, 74, 80, 87 и 93 %.

На завершающем этапе объединяли данные, полученные двумя методами, используя гипотезу единой кривой: сопротивление деформации не зависит от метода его определения.

Диаграмма условных напряжений представлена на рис. 2. Ее отличает наличие следующих участков: упругого нагружения в начальной стадии испытания; развитой однородной пластической деформации в виде нелинейно возрастающей функции; неоднородной пластической деформации в виде нелинейно убывающей функции.

Из рис. 2 также следует, что до наступления разрыва степень деформации $\varepsilon = 0,21$, что соответствует относительному удлинению до разрушения $\delta = 100(\exp \varepsilon - 1) = 23$ %. Такое относительное удлинение максимально для сплава в состоянии отжига, при последующем волочении оно резко снижается, поэтому строить графики на основе диаграммы растяжения нецелесообразно.

Из приведенной на рис. 2 диаграммы, в частности, следует, что временное сопротивление сплава состав-

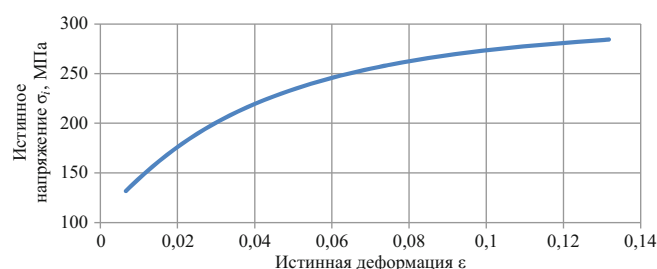


Рис. 3. Кривая упрочнения сплава ПлПдРд 92,5 – 4 – 3,5 при малых деформациях

вило 250 МПа. В дальнейшем исключили из рассмотрения участок неоднородной деформации (относительного удлинения более 12 %), участок упругого нагружения, напряжения привели к истинным значениям, из деформаций вычли упругую составляющую. В результате построили кривую упрочнения сплава при малых деформациях, показанную на рис. 3. Аналогичные данные при разбросе до 5 % получали при проведении трех испытаний.

На рис. 4 приведена кривая упрочнения, полученная по результатам первого и второго этапов испытаний. Начальная ветвь кривой соответствует первому этапу, а линия графика выше степени деформации 0,5 — второму этапу исследований. При больших деформациях кривая упрочнения имеет возрастающий характер, достигая значения 530 МПа.

Значения сопротивления деформации σ_s аппроксимировали методом наименьших квадратов по всей совокупности степеней деформации (0 – 2,644) уравнением регрессии вида

$$\sigma_s = 135 + 290\varepsilon^{0,392}. \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое — условный предел текучести для материала в мягком (полностью отожденном) состоянии. Максимальное отклонение опытных и расчетных данных составило 11 % в области степени деформации 2,644.

При наличии кривой упрочнения появляется возможность сравнения платиновых сплавов по прочностным свойствам в зависимости от степени нагартовки. При степени деформации 1,5 для платинового сплава ПлПдРдРу 81 – 15 – 3,5 – 0,5 сопротивление деформации составляет 495 МПа, а для исследованного сплава ПлПдРд 92,5 – 4 – 3,5 — 480 МПа, что можно объяснить меньшей степенью легирования.

При наибольшем упрочнении сопротивление деформации исследованного сплава достигает 520 МПа. Рассеяние экспериментальных точек вокруг линии регрессии можно объяснить следующими причинами. В применяемой методике скорости статических испытаний образцов на разрыв соответствовали требованиям стандарта, но не было уделено внимания поддержанию постоянных диапазонов скоростей деформации, характерных для процесса волочения. Последние процессы, по существу, переводили металл из одного

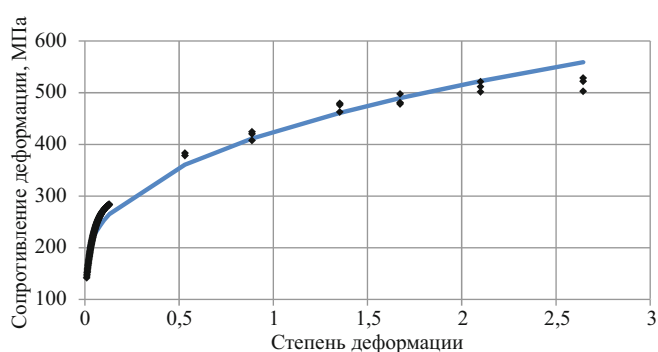


Рис. 4. Кривая упрочнения сплава ПлПдРд 92,5 – 4 – 3,5 при больших деформациях: точки — опытные данные в трех сериях опытов; линия — уравнение регрессии

состояния нагартовки в другое. Рассмотрим формулу для расчета скорости деформации [1]:

$$\xi = \frac{6 \ln(\lambda) \operatorname{tg}(\alpha)}{(\lambda\sqrt{\lambda} - 1)d_1} v_1, \quad (4)$$

где λ — коэффициент вытяжки; α — угол волоки; d_1 — диаметр проволоки после прохода; v_1 — скорость выхода металла из инструмента. Из формулы, в частности, следует, что по мере уменьшения диаметра проволоки по проходам волочения скорость деформации возрастает по гиперболическому закону. Кроме того, при использовании машин многократного волочения из закона постоянства секундных объемов следует, что линейная скорость тоже возрастает пропорционально коэффициенту вытяжки. Совместное влияние этих факторов приводит к значительному увеличению скорости деформации. Обычно влияние скорости деформации на прочностные свойства получаемого изделия либо отрицается, либо им пренебрегают. Однако последние исследования [11, 12], выполненные в области деформации меди, показали, что скорость деформации является важным фактором в формировании прочностных свойств, в том числе сопротивления деформации. Объяснение этому явлению лежит в области механизмов текстурования металла.

Практическая ценность полученных результатов состоит в возможности использования полученных зависимостей и аппроксимированных данных для постановки и решения конкретных краевых задач обработки металлов давлением, например, методом конечных элементов.

Таким образом, при использовании комбинированной методики установлено сопротивление деформации сплава ПлПдРд 92,5 – 4 – 3,5 при скорости деформации $0,008 - 0,010 \text{ с}^{-1}$ в диапазоне степеней деформации 0 – 2,644. Методом растяжения образцов получены данные по сопротивлению деформации при достижении относительного удлинения не выше 12 %. Сопротивление деформации путем измерения условного предела текучести определено при относительном обжатии 93 %. Полученные зависимости пред-

ставлены в графическом и аналитическом видах. Выявлено, что при наибольшем упрочнении сопротивление деформации сплава достигает 530 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полухин П. И., Гун Г. Я., Галкин А. М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1983. — 352 с.
2. Loginov Yu. N., Yermakov A. V., Grohovskaya L. G., Studenok G. I. Annealing characteristics and strain resistance of 99.93 wt. % platinum / *Platinum Metals Review*. 2007. Vol. 51. N 4. P. 178 – 184.
3. Логинов Ю. Н., Ермаков А. В., Гроховская Л. Г., Студенок Г. И. Условия разупрочнения и сопротивление деформации платины / *Цветные металлы*. 2006. № 6. С. 85 – 88.
4. Логинов Ю. Н., Фомин А. А. Влияние эффекта дисперсного упрочнения платинородиевого сплава на характеристики упрочнения / *Инновационные технологии в металлургии и машиностроении*. — Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2012. С. 51 – 55.
5. Murakami T., Sahara R., Harako D., Akiba M., Narushima T., Ouchi C. The effect of solute elements on hardness and grain size in platinum based binary alloys / *Materials Transactions*. 2008. Vol. 49. Issue 3. P. 538 – 547.
6. Biggs T., Taylor S. S., Van Der Lingen E. The hardening of platinum alloys for potential jewellery application / *Platinum Metals Review*. 2005. Vol. 49. Issue 1. P. 2 – 15.
7. Улыбышева Л. П., Тыкочинский Д. С. Рациональное использование платиновых металлов в производстве стеклянного волокна / *Цветные металлы*. 2012. № 5. С. 40 – 46.
8. Kuhn Dietmar. High-quality wires for high-tech applications / *Wireworld*. 1993. Vol. 35. Issue 2. P. 24 – 28.
9. ГОСТ 10446–80 (ИСО 6892–84). Проволока. Метод испытания на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1980. — 6 с.
10. Межгосударственный стандарт ГОСТ 13498–2010. Платина и сплавы на ее основе. Марки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 8 с.
11. Loginov Y. N., Demakov S. L., Illarionov A. G., Popov A. A. Effect of the strain rate on the properties of electrical copper / *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. N 3. P. 194 – 201.
12. Bhattacharyya A., Rittel D., Ravichandran G. Effect of strain rate on deformation texture in OFHC copper / *Scripta Materialia*. 2005. Vol. 52. P. 657 – 661.

REFERENCES

1. Polukhin P. I., Gun G. Ya., Galkin A. M. Plastic deformation resistance of metals and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1983. — 352 p. [in Russian].
2. Loginov Yu. N., Yermakov A. V., Grohovskaya L. G., Studenok G. I. Annealing characteristics and strain resistance of 99.93 wt. % platinum / *Platinum Metals Review*. 2007. Vol. 51. N 4. P. 178 – 184.
3. Loginov Yu. N., Ermakov A. V., Grokhovskaya L. G., Studenok G. I. Softening terms and deformation resistance of platinum / *Tsvet. Met.* 2006. N 6. P. 85 – 88 [in Russian].
4. Loginov Yu. N., Fomin A. A. Effect of platinum-rhodium alloy dispersion hardening on increase strength characteristics / *Innovative technologies in metallurgy and machine building*. — Yekaterinburg: Izd. Ural. Univ., 2012. P. 51 – 55 [in Russian].
5. Murakami T., Sahara R., Harako D., Akiba M., Narushima T., Ouchi C. The effect of solute elements on hardness and grain size in platinum based binary alloys / *Materials Transactions*. 2008. Vol. 49. Issue 3. P. 538 – 547.
6. Biggs T., Taylor S. S., Van Der Lingen E. The hardening of platinum alloys for potential jewellery application / *Platinum Metals Review*. 2005. Vol. 49. Issue 1. P. 2 – 15.
7. Ulybysheva L. P., Tykochinskii D. S. Rational use of platinum group metals in the production of glass fiber / *Tsvet. Met.* 2012. N 5. P. 40 – 46 [in Russian].
8. Kuhn Dietmar. High-quality wires for high-tech applications / *Wireworld*. 1993. Vol. 35. Issue 2. P. 24 – 28.
9. RF State Standard GOST 10446–80 (ISO 6892–84). Wire. Tensile test method. — Moscow: Izd. standartov, 1980. — 6 p. [in Russian].
10. Interstate Standard GOST 13498–2010. Platinum and its base alloys. Marks. — Moscow: Standartinform, 2012. — 8 p. [in Russian].
11. Loginov Y. N., Demakov S. L., Illarionov A. G., Popov A. A. Effect of the strain rate on the properties of electrical copper / *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. N 3. P. 194 – 201.
12. Bhattacharyya A., Rittel D., Ravichandran G. Effect of strain rate on deformation texture in OFHC copper / *Scripta Materialia*. 2005. Vol. 52. P. 657 – 661.

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-61-70

УДК (UDC) 620.11.669.17.539.25/2

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ ЗАЯВЛЯЕМЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДИФРАКТОМЕТРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

© Борис Николаевич Кодесс, Александр Юрьевич Кузин

ФГУП «ВНИИМС», Москва, Россия; e-mail: kodess@mail.ru

Статья поступила 12 июля 2017 г.

Представлен обзор особенностей сертификации дифрактометрических измерительных систем с применением коротковолнового излучения, предназначенных для фазового анализа веществ и материалов. Точность результатов фазового анализа в основном определяется методическими погрешностями, а не инструментальными характеристиками дифрактометров. Для идентификационного (качественного и полукачественного) анализа используют базы структурных данных и отношения интегральных интенсивностей брегговских отражений. Для оценки достоверности результатов количественного фазового анализа необходимо провести испытания измерительной системы в целом, включая программное обеспечение, с применением аттестованных СО параметров решетки (размеров элементарной ячейки), СО с аттестованным соотношением интенсивностей брегговских отражений и/или СО для методов Ритвельда, позволяющих определить содержание каждой фазы. Использование адекватных СО обеспечивает повышение достоверности результатов фазового анализа.

Ключевые слова: фазовый анализ; заявляемые характеристики дифрактометров; оценка соответствия; испытания и периодическая поверка; базы стандартных справочных данных; стандартные образцы дифракционных свойств.

CONFORMITY ASSESSMENT OF THE CLAIMED CHARACTERISTICS OF DIFRACTOMETERS FOR PHASE ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

© Boris N. Kodess and Aleksandr Yu. Kuzin

All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia.

Submitted July 12, 2017.

A review of the features of test performances for the purpose of certification of diffractometric measuring systems using short-wave radiation (x-ray and neutron radiation) which are intended for diagnostics of phase composition of substances and materials is presented. The main contribution to the uncertainty of the results of phase analyses is made by methodological errors, much more significant than instrumental characteristics of diffractometers. The problems of conformity assessment to the claimed characteristics of the corresponding diffractometric systems intended for various types of phase analysis are considered. For the identification (referenced as “qualitative” or “semi-qualitative”) analysis, various structural databases and sometimes the values of the integral intensity ratios of Bragg reflections of certified standard reference materials (CSRMs) are used. To achieve high accuracy and reliability of quantitative phase analysis calculations of the angular positions of reflections should be performed on the basis on standardized (certified) reference (evaluated) data of crystallographic databases. To assess the reliability of the results, the equipment (diffractometric measuring systems) should be tested together with the software and CSRMs sets should be also used. The sets of CSRMs include certified characteristics, i.e. the lattice constants (unit cell dimension), the intensity ratio of Bragg reflections, and/or the mass fraction of the composition of each phase, determined by Rietveld methods, which provide rapid achievement of higher accuracy and reliability. The sets of CSRMs used for testing and especially during operation of diffractometers enable specialists and metrologists to ensure high quality and legitimacy of measurement results, which allows further refining of materials engineering technology and ensure the reliability and safety of products.

Keywords: accuracy and reliability of phase analysis; claimed characteristics of diffractometers; conformity assessment; standard reference database; certified standard reference materials (CSRMs) of diffraction properties.

Понятие «фаза вещества» введено в практику диагностики материалов для описания его фазового пространства, в котором имеется объект с заданной массой элементов, ее составляющих, описаны энергетические параметры взаимодействия элементов, обуславливающие особенности его структуры, определена локализация элементов этой структуры в пространстве его элементарной воспроизводимой ячейки, установлено положение на интервале временной эволюции состояния этого вещества, в том числе, при различных воздействиях, и установлена обобщенная характеристика фазы — информационная компонента, связанная с целями использования данного вещества [1 – 3].

Дифрактометры с применением коротковолнового излучения для диагностики веществ, включающей определение состава, типа, строения и количества фаз, образованных из элементов этих веществ, пришли на смену устройствам с фотографической регистрацией отраженного излучения уже более 60 лет тому назад. В ходе рентгенографирования материалов происходит взаимодействие рентгеновских лучей с электронными оболочками атомов — компонент вещества в элементарной ячейке (дифракция нейтронного излучения происходит на ядрах атомов, также в последнее время стандартизированы устройства, использующие дифракцию электронов). Заметное взаимодействие с конденсированным веществом отличает эти методы от оптических дифракционных методов анализа. Это отличие необходимо учитывать при получении количественных результатов фазового анализа. Вначале дифрактометрические устройства и методы определения фазового состава с применением рентгеновского, а затем и нейтронного излучения [4], совершенствовались в основном за счет модернизации технической части и автоматизации ее работы. Затем значительное повышение качества результатов фазового анализа обеспечивалось, прежде всего, за счет совершенствования значительной информационной составляющей результатов измерений характеристик фаз; методический вклад в погрешность (неопределенность) результатов определения фазового состава становится в настоящее время преобладающим.

Действительно, в отличие от большинства физико-химических методов анализа дифрактометрический метод позволяет также определять структуру анализируемой фазы вещества, т.е. степень и формы взаимодействия элементов, составляющих фазы материалов, которое приводит к появлению определенного уровня порядка в расположении атомов, наиболее четко выраженного для монокристаллов данного вещества. Каждой фазе присуще свое упорядоченное и индивидуальное построение элементарной ячейки, что и позволяет на основе законов, описывающих взаимодействие падающего излучения с веществом, различать эти фазы и определять их содержание (количество) в общей массе анализируемого вещества,

например, в руде или в смеси различных фаз. Широкое применение дифрактометрических методов обусловлено тем, что достоверная информация о структуре и количественном соотношении фаз обеспечивает оптимальное использование природных ресурсов и создание материалов с требуемыми характеристиками. Именно тонкие особенности структуры, а в последнее время и степень дисперсности при достижении наноразмерного состояния фаз, определяют функциональные характеристики (свойства) используемых материалов и/или особенности биологического применения полезной (активной) фазы макромолекулярных веществ.

В настоящее время большинство центральных заводских лабораторий (экспедиций в горной промышленности) имеет рентгеновские дифрактометры того или иного типа, контролирующие качество материаловедческой, машиностроительной или фармацевтической продукции и извлечение природных ресурсов. Дифрактометры некоторых типов включены непосредственно в технологическую цепочку для контроля влияния воздействий на фазы при обработке материалов. Институты Академии наук, университеты и другие организации, связанные с разработкой и оптимизацией использования функциональных характеристик веществ и материалов, также оснащены дифрактометрами как общего (многофункционального, включая все виды фазового анализа) назначения, так и специализированными дифрактометрическими установками для качественного (идентификационного) и полуколичественного фазового анализа. Более высокая точность и достоверность дифрактометрических методов, неразрушающий вид контроля, учет анизотропии строения и свойств и возможность их более глубокой и всесторонней характеристики часто делают результаты дифрактометрических измерений арбитражными и исходными для аттестации большинства других физико-химических методов анализа. Чувствительность дифрактометрических методов определяется особенностями элементного состава и строения анализируемой фазы. Иногда она достигает 0,01 % ат. Общая погрешность (неопределенность) может составлять в сложных случаях от 0,1 % до 5 % отн., при этом у дифрактометрических методов более высокая экспрессность сочетается с автоматизацией контроля технологических процессов.

Цель данной работы — представить краткий обзор различных способов выполнения фазового анализа с использованием дифрактометров, а также описать особенности и требования к проведению оценки соответствия заявляемым характеристикам дифрактометров различных типов, предназначенных для количественного и качественного (идентификационного) фазового анализа.

Дифрактометрические измерительные системы

Дифрактометры всех типов являются сложными измерительными системами, поскольку представляют собой совокупность нескольких определенным образом соединенных средств измерений и других технических устройств (компонентов измерительной системы), образующих измерительные каналы. Основная особенность установок состоит в том, что технические и метрологические характеристики самостоятельных частей этих систем основаны на различных единицах измерений.

Лабораторные источники излучения дифрактометрических установок разработаны с учетом различной геометрии фокусировки излучения, требований к чувствительности отраженного излучения и точности позиционирования держателей образцов и детектора. Существуют единичные лабораторные установки (NIST, США) [5, 6], которые в достаточной мере удовлетворяют условиям очень высокой точности получения и определения характеристик дифракционной картины. В то же время для большинства известных типов промышленных дифрактометров необходимо вводить большое число дополнительных систематических поправок, чтобы перейти от измеряемого углового распределения отраженных импульсов рентгеновского излучения к зарядовому распределению в элементарной ячейке и, следовательно, к более высокому уровню надежности извлекаемой информации и достоверности данных о составе и состоянии фаз материала. Для непосредственного (*in situ*) наблюдения изменения состояния фаз при различных внешних воздействиях (температуры, давления и др.) используют более мощные синхротронные источники рентгеновского излучения, применение которых может существенно расширить угловой диапазон регистрации, а также позволяет обеспечить более высокую монохроматичность падающего излучения и работать даже с незначительным количеством различных фаз в общем объеме анализируемого вещества. Дифрактометры с синхротронными источниками позволяют в результате измерить изменение интенсивности брегговских отражений при изменении состояния данной фазы вещества, установить особенности его эволюции, в том числе, в ходе различных фазовых превращений. Еще один вид дифрактометров для анализа фаз использует дифракцию электронов. Современные электронные микроскопы с соответствующими приставками для анализа дифракции электронов или специализированные электронографы обеспечивают идентификацию в очень малых объемах анализируемых объектов. В отдельных случаях преимущество имеют нейтронные дифрактометры, особенно при анализе веществ, содержащих легкие элементы [4].

Для образцов в виде монокристаллов современные дифрактометры обеспечивают получение трехмерной картины, где можно четко различить системы брегговских отражений от каждой фазы, так как эти

отражения практически не перекрываются в регистрируемой части сферы Эвальда. Анализ дифракционной картины монокристаллов, благодаря возможности достижения ее наивысшего в настоящее время качества, позволяет установить заселенность позиций каждого атома в элементарных ячейках (тип и количество вещества) и другие характеристики фаз. Например, можно установить геометрические характеристики двух сосуществующих фаз в суперсплавах на основе никелида титана [7], размеры ячеек которых очень близки между собой. В результате достаточно точно определяется соответствие параметров решетки этих фаз, степень которого коррелирует со многими функциональными характеристиками этих материалов. Аналогичные параметры соответствия эпитаксиальной структуры с характеристиками подложки можно определить с большой точностью для пленок на монокристаллических подложках, используя специальные приставки для анализа монокристаллов, которые могут быть установлены и на дифрактометры, сконструированные для анализа поликристаллов [8].

Более широко распространены дифрактометры для анализа дифракционной картины поликристаллических веществ. Большая площадь поверхности образцов, облучаемой падающим пучком, наличие приставок для вращения позволяют надежно определить фазовый состав веществ с различной, иногда очень значительной величиной зерна. Однако главное отличие от методов монокристалльной дифрактометрии состоит в том, что дифракционная картина поликристаллов представляет собой одномерное сечение дифракционной картины множества произвольно ориентированных зерен и блоков мозаики в них. В этой проекции часто имеет место заметное перекрывание профилей брегговских отражений. Оно происходит и в случае однофазного вещества, когда, например, наблюдается низкая симметрия анализируемой фазы и особенно в смеси фаз, когда некоторые размеры элементарных ячеек каждой фазы близки между собой. В настоящее время сложные дифракционные картины в их одномерном представлении могут быть также достаточно уверенно обработаны и рассчитаны методами анализа профилей отражений с помощью современных компьютерных программ, хотя точность результатов остается на порядок величины ниже, чем в случае использования монокристаллов.

На рис. 1, а представлена типичная дифракционная картина для Государственного стандартного образца дифракционных свойств ГСО ПРИ-7а (оксид алюминия) (ФГУП «ВНИИМС»), полученная при накоплении большого числа отраженных импульсов рентгеновского излучения. Как видно из рисунка, повышенное число накопленных импульсов позволяет надежно измерить и слабые отражения, учет которых необходим при расчете параметров решетки и в случае, когда требуется с более высокой точностью различать фазы в анализируемом веществе.

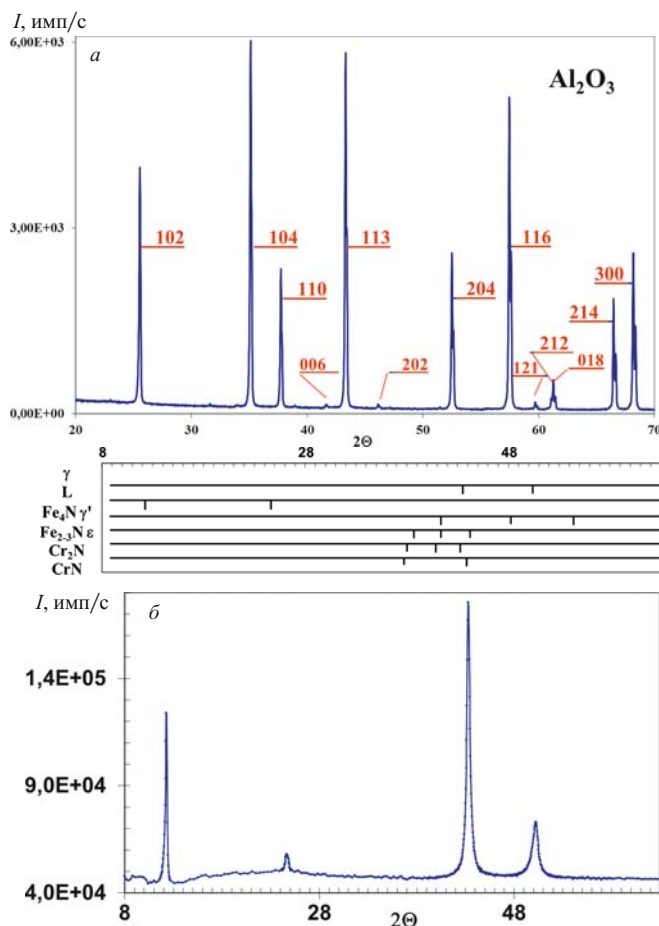


Рис. 1. Дифракционная картина ГСО ПРИ-7а (а) и образца высокопрочной стали (б) (излучение от Си-анода)

Особенности различных видов фазового анализа

Рассмотрим начальный этап фазового анализа. На этом этапе качественного (идентификационного) анализа необходимо провести анализ профилей полученной дифракционной картины, найти их максимумы (по значению первой производной угловой зависимости интенсивности в соответствующем угловом интервале) и рассчитать на основе закона Брегга – Вульфа (см. ниже) значения межплоскостных расстояний, соответствующих параметрам кристаллической решетки (размерам элементарной ячейки). Затем для начальной идентификации (качественной оценки) типа присутствующих фаз сравнивают результаты измерений с аналогичными наборами из баз кристаллографических данных.

Известно несколько отечественных и зарубежных баз данных для определения структурных характеристик как поли-, так и монокристаллов. Среди них, например, обширные платные базы ICDD (Международный центр структурных данных, США), начальные версии которых были сформированы без каких-либо особых требований. Позднее в эти базы были включены результаты различного уровня точности, полученные рядом авторов. Известны также такие

бесплатные базы данных, как COD (Crystallography Open Database — база данных кристаллических структур), American Mineralogist Crystal Structure Database — база органических, неорганических, металлоорганических соединений и минералов, за исключением биополимеров, AmMiner и др. Надо учитывать, что многие базы, как и база ICDD (например, PDF2), не содержат оценочных критериев точности помещенных в них данных. Отечественная информативная база данных «МИНКРИСТ», которая развивается с 1985 г., имеет целью создание оригинальной комбинации из базы данных по кристаллическим структурам минералов (и их структурных аналогов), программно формируемой под-базы данных по расчетным рентгеновским поликристалл-стандартам и прикладного программного пакета. Программный пакет этой базы использует накопленную информацию для расчета поликристалл-рентгенограмм по структурным данным (с выделением и хранением поликристалл-тестового образца) для качественного и количественного рентгенофазового анализа.

В качестве примера способа идентификации фаз на рис. 1, б представлены дифракционная картина для высокопрочной стали и данные о возможных фазах в таких сталях из картотеки базы данных ICDD. Положения максимумов отражений представлены в виде штрихов в одном масштабе угловой шкалы. Видно, что в образце можно идентифицировать основную фазу — гамма-железо — и дополнительную L-фазу. В то же время надежно идентифицировать присутствующие в заметном (по металлографическим данным) количестве другие упрочняющие нитридные фазы очень трудно, несмотря на накопление значительного числа импульсов в представленной дифракционной картине. Это связано с тем, что угловые позиции максимумов отражений от этих фаз близки к позициям основной фазы или накладываются на них. Следует отметить, что обычно для первичной идентификации используют только небольшую часть дифракционной картины (см. рис. 1, а) с наиболее интенсивными отражениями. Таким образом, возможности идентификации фаз ограничены разрешением фрагментов дифракционной картины в конкретной геометрии дифрактометра данного типа и надежностью данных в используемой базе для распознавания (идентификации) фаз.

Более достоверная идентификация фаз возможна с использованием существующих стандартизированных баз кристаллографических данных, которые в США [9, 10] и России (базы данных в службе ГСССД) продолжают пополняться. Однако большая трудоемкость создания таких баз приводит к тому, что они содержат ограниченное количество стандартизированных данных для наиболее важных материалов современных технологий.

Часто, особенно в геологической отрасли, проводят полуквантитативный фазовый анализ на основе

привязки к так называемому «корундовому числу» (корунд — оксид алюминия, содержащий заметное количество примеси хрома, изменяющей соотношение интенсивностей и угловые позиции брегговских отражений на дифракционной картине, хотя внешне она выглядит так же, как на рис. 1, *а*). Различие в соотношении интегральных интенсивностей для различных образцов корунда влияет на достоверность результатов полуколичественного фазового анализа с применением «корундового числа», которое рассчитывали ранее для многих фаз, используя подмешивание корундового порошка. Для геологов старшего поколения это привычная процедура, хотя она служит лишь для предварительной оценки пригодности найденных природных ресурсов для последующего использования. Такую оценку проводят на основе фазового анализа отобранных и задокументированных образцов с использованием дифрактометров, установленных в соответствующих помещениях (партиях). Точность определения составляет порядка 2–5 % масс., что удовлетворяет требованиям к первичным результатам поисковых экспедиций для распознавания минералов, идентифицируемых методами рентгеновской дифрактометрии.

Намного более полную информацию о фазовом составе и некоторых особенностях строения этих фаз обеспечивают современные методы обработки и расчета дифракционной картины (например, методы Ритвельда [11, 12]), детально развитые почти за 30 лет с момента их возникновения.

Соответствующее программное обеспечение (ПО) для этих методов хорошо дополняет возможности современных дифрактометрических систем, но требует проведения измерений в более широком угловом диапазоне и описания фона и профилей брегговских отражений для создания структурной модели, с которой сравнивают экспериментальные данные. Для требуемого понижения фона дифракционной картины разработаны и совершенствуются новые твердотельные полупроводниковые детекторы, которые обеспечивают более высокое качество отраженного излучения. В настоящее время сочетание ПО с улучшенной инструментальной частью обеспечивает намного более экспрессный фазовый анализ. Например, в технологиях определения криолитового отношения в металлургии алюминиевых сплавов время одного анализа с применением специально подобранных методов Ритвельда может составлять 2–3 мин. Кроме того, современные рентгеновские аппараты снабжены устройствами для одновременной загрузки нескольких образцов, что позволяет быстро сравнивать несколько результатов анализа дифракционной картины для построения рядов данных и оценки влияния внешних факторов (температуры, давления, облучения и др.).

На сегодняшний день для метрологического обеспечения качественного и количественного фазового анализа методами Ритвельда разработано и аттестова-

но несколько видов эталонных средств измерений — стандартных образцов дифракционных свойств, обеспечивающих сертификацию дифрактометров (ФГУП «ВНИИМС») [13–15]. Среди них ГСО 10828–2016 (кремний), ПРФ-4 (ПРФ-3), ГСО 10827–2016 (силицид ванадия), ПРФ-9 (ПР-1) для контроля учета нестехиометрии в составе фаз образцов, ГСО 10660–2015 (купрат иттрия-бария), ПРФС-23 для определения легких элементов в присутствии тяжелых, ГСО 9574–2010 (гексаборид лантана), ПРФ-12 для идентификации по соотношению интенсивности. Все эти ГСО используют для проведения испытаний и при поверке дифрактометров, а также при аттестации референтных методик фазового анализа. Разработаны и аттестованы другие комплекты стандартных образцов, учитывающие такие факторы, как атомный вес элементов, составляющих анализируемые фазы, и размер областей когерентного рассеяния; разработаны также комплекты СО и мер дифракционных свойств, позволяющие учитывать различные факторы, влияющие на точность и достоверность результатов [16]. Отметим, что в настоящее время методы Ритвельда используют и в области строительной индустрии при фазовом анализе материалов [17], что существенно расширяет возможности количественного фазового анализа, подробно изложенные в монографиях и практических руководствах [18], в том числе и без использования быстросредствующих компьютеров [19, 20]. Следует отметить, что в этих монографиях подробно описаны все возникающие на различных этапах фазового анализа возможные источники погрешностей, большинство из которых учтено в современных вычислительных комплексах для обработки больших массивов данных и последующего расчета характеристик фаз.

Чтобы определить фазовый состав, необходимо определить значения углов, соответствующих максимумам возникших брегговских отражений, описывая профили этих отражений той или иной функцией в зависимости от состояния фаз. Значения максимумов используют для определения межплоскостных расстояний и параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) с учетом длины волны используемого излучения. Основная погрешность определения абсолютных значений угловых позиций максимумов при анализе поликристаллов возникает из-за того, что в дифрактомерах всех типов неизвестно точное положение нуля на шкалах гониометров, так как происходит трудно контролируемая (по точности) сцепка шкал для образца и детектора. Поэтому соответствующую поправку вносят либо начальной калибровкой шкалы гониометра по стандартному образцу, либо рассчитывают и учитывают при обработке характеристик различных участков дифракционной картины с различным уровнем точности, например, с применением различных экстраполяционных функций (рис. 2).

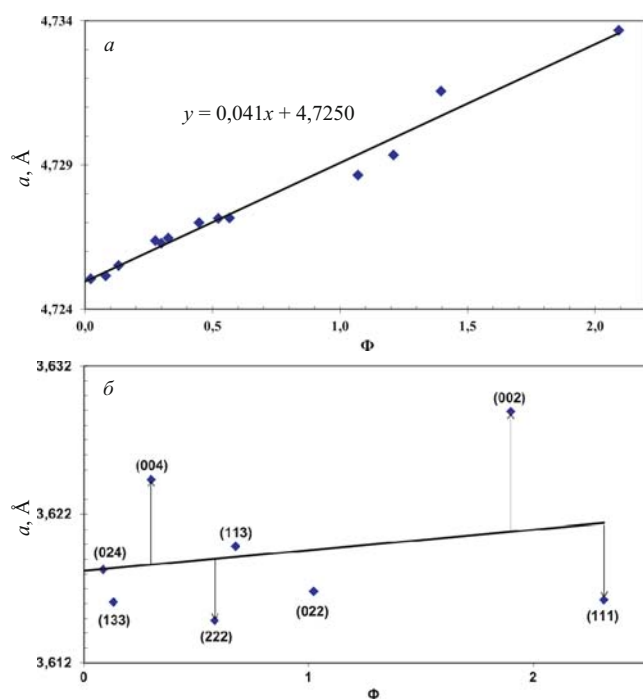


Рис. 2. Экстраполяционная зависимость параметра кристаллической решетки для эталонных (стандартных) образцов дифракционных свойств V_3Si (а) и стали (б)

При проведении испытаний для оценки соответствия дифрактометров заявляемым характеристикам дифракционной картины возникает искушение ограничиться определением не ключевых характеристик дифракционной картины, а только расчетом погрешности определения угловой позиции максимума брегговского отражения. Иногда такая задача дополнительно и неоправданно упрощается выбором интенсивных отражений при сравнительно невысоких углах дифракции (см. рис. 1, а). В то же время дифференцирование уравнения Брегга – Вульфа показывает, что погрешность минимальна при использовании профилей отражений с высокими углами ($2d \sin \theta = n\lambda$, где d — расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, θ — угол дифракции, n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны падающего монохроматического рентгеновского излучения, используемая для расчета межплоскостных расстояний). Поэтому ограничение испытаний анализом только точности определения рассчитываемых угловых позиций брегговских отражений, особенно при малых углах, может приводить к неверному представлению о типе фазы, особенно когда присутствует несколько фаз.

Ошибочность подхода к оценке соответствия заявленному типу с использованием ограниченной программы испытаний иллюстрирует рис. 2. Видно, что значения параметров кристаллической решетки (угловых позиций максимумов) и характеристик фазы анализируемого вещества при использовании различных участков дифрактограмм могут различаться уже во втором знаке после запятой. Для надежной идентифи-

кации часто необходимы значения с точностью до третьего знака, а во многих случаях — до четвертого знака после запятой. Обеспечить такую точность могут дифрактометры нового поколения (начиная с 80-х годов 20 в.). Следующие значительные погрешности могут возникнуть, когда для определения метрологических характеристик качественного и количественного фазового анализа используют только одно, даже самое интенсивное отражение. Это иллюстрирует рис. 2, б, на котором представлена экстраполяционная зависимость, построенная для типичного образца стали и используемая для определения параметров решетки и расчета межплоскостных расстояний при идентификации фаз. Отметим, что в случае сталей, как и ряда других материалов, на угловые позиции и значения параметров решетки заметно влияет наличие дефектов упаковки атомов в элементарных ячейках [21] (на рисунке видно, что имеют место систематические отклонения от экстраполяционной зависимости для различных кристаллографических направлений). Концентрация таких дефектов зависит от энергии их образования и сильно изменяется при термомеханической обработке, необходимой для достижения оптимальных функциональных характеристик фаз. Наблюдаемое систематическое и разнонаправленное (в зависимости от кристаллографического направления) смещение угловых позиций отражений, особенно существенное для первых интенсивных отражений, может исказить результаты идентификационного фазового анализа при использовании баз данных, тем более тех, в которых не указаны критерии точности результатов, получаемых из разных источников.

Таким образом, при испытаниях с назначением «фазовый анализ» необходимо использовать не результаты определения угловой позиции брегговского отражения, тем более, только для одного или двух отражений с невысокими углами дифракции, а ясную физическую величину — параметр кристаллической решетки, которая может быть прослежена к эталонному средству измерения — аттестованному стандартному образцу. Отметим, что при определении числа Авогадро получена максимально достижимая точность определения этой базовой характеристики вещества. В результате в Национальном институте стандартов и технологий (США) эту характеристику ввели в схему прослеживаемости значений, определяемых с использованием промышленных дифрактометров различных типов, к значениям, связанным с методами определения соответствующих фундаментальных физических констант.

Особенности проведения оценки соответствия

Прежде всего, необходимо обратить внимание, что с учетом использования дифрактометров в сфере государственного регулирования были разработаны нормативные документы, устанавливающие требования к основным параметрам и характеристикам этих

измерительных систем [ГОСТ 16865–79. Аппаратура для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов (термины и определения); ГОСТ 24745–81. Аппараты рентгеновские аналитические. Общие технические условия; ГОСТ 4.198–85. СПКП. Аппараты рентгеновские аналитические. Номенклатура показателей (с изменением № 1), включающий показатели стандартизации; ГОСТ 15534–77. Аппараты рентгеновские для структурного анализа. Общие технические условия и др.]. Часть особенностей перехода от регистрируемой дифракционной картины к характеристикам материалов включена в стандарты для характеристики различных материалов. Например, раздел ГОСТ 19658–81 (Кремний монокристаллический в слитках) посвящен условиям ориентировки монокристаллических подложек, показатели погрешности параметров которых можно использовать для последующего фазового анализа пленок на этих подложках.

Учет этих требований к современным методам качественного и количественного фазового анализа необходим для их применения в различных сферах индустрии в целях надежного и безопасного использования веществ и материалов [22]. Для добывающих отраслей промышленности дифрактометры позволяют определять качественный (тип веществ в различных структурных состояниях, на основе существующих баз данных) и количественный фазовый состав руд, нефтеносных пород и др., оценивать способы выделения требуемых фаз. В металлургических отраслях с помощью дифрактометров анализируют изменения фазового состава, что позволяет рационально управлять процессами улучшения функциональных характеристик материалов за счет легирования и создания дополнительных условий, например, введения упрочняющих фаз в объем материала, и контролировать ход и результаты технологических процессов при оптимизации результатов влияния различных внешних воздействий (термомеханических, химических, радиационных).

В области здравоохранения лабораторные дифрактометры для фазового анализа являются ключевым звеном надежной идентификации лекарств и других биоактивных веществ и их контроля при изготовлении и в процессе транспортировки и хранения (в таможенном контроле используют настольные варианты дифрактометров).

Таким образом, результаты дифрактометрических измерений обеспечивают разработчиков материалов и технологов наиболее полной информацией, необходимой для надежности и безопасности применения материаловедческой продукции. Дифрактометры относятся к установкам, применяемым в сфере государственного регулирования, и поэтому подлежат оценке соответствия заявляемых назначений в форме обязательного подтверждения соответствия как за счет дек-

ларирования соответствия, так и в форме обязательной сертификации на основе проведенных испытаний.

При декларировании и в руководствах по эксплуатации дифрактометров заявлены характеристики дифракционной картины и результаты расчета данных, характеризующих фазы вещества. Для дифрактометров в ходе испытаний необходимо выбрать и установить метрологические характеристики [23, 24]. Производители приборов обычно приводят большой перечень возможностей проведения различных видов фазового анализа, в том числе более глубокого структурного анализа с использованием различных вариантов метода Ритвелда. Однако на практике производители предлагают проводить испытания для утверждения типа в ограниченном объеме на соответствие одному, самому упрощенному назначению, не всегда оправданно используя при этом и такие характеристики регистрируемой дифракционной картины, как, например, угловая позиция интенсивного отражения в области невысоких углов дифракции. Следует обратить внимание, что эта характеристика соответствует только одному, самому упрощенному назначению — приблизительному идентификационному, т.е. оценочно-качественному и иногда — полукачественному фазовому анализу.

Таким образом, потребителю этой высокотехнологичной аппаратуры достаются современные дифрактометрические установки (сложные измерительные системы), которые вполне могли бы быть заменены более простыми и менее дорогостоящими устройствами. Образно говоря, предлагается «цифровыми микроскопами забивать гвозди». В результате таких ограниченных по своей программе испытаний потребители, использующие дифрактометры, не располагают данными о реальной точности и достоверности полученных данных, при этом отсутствует полная легитимность результатов полук количественного и полноформатного количественного фазового анализа с необходимыми показателями качества результатов измерений.

Важно также, что в инструкциях по использованию отечественных ГСО всех типов для фазового анализа указана недопустимость использования только угловых позиций максимумов для определения метрологических характеристик. Однако именно эту характеристику предлагают для испытания на основе ограниченных программ некоторые производители. Отметим, что использование для метрологически обеспеченного фазового анализа только набора углов дифракции возможно лишь в том случае, когда эти значения стандартизированы, например, в качестве таблиц ССД (стандартных справочных данных) с указанием соответствующих угловых диапазонов.

Еще одно заблуждение приводит к нелегитимности результатов измерений — использование зарубежных аналогов без проведения дополнительных испытаний и учета ограничений на их применение.

Например, в Федеральном фонде типов стандартных образцов содержатся описания ГСО дифракционных типов, которые ошибочно, на наш взгляд, применяют при испытаниях даже по усеченной программе. Например, в оригинале американского сертификата ГСО 9464–2009 и его модификациях (первично выпущен в NIST, США, как SRM 1976a и аттестован по умолчанию, без дополнительной проверки необходимых для фазового анализа аттестуемых характеристик для единичного ввоза в РФ) указано, что ГСО предназначен для настройки (опробования) дифрактометрического оборудования. В оригинале сертификата параметры решетки и угловые позиции указаны только для ориентировки потребителей при проведении контроля юстировки. Таким образом, использование данного ГСО для проведения испытаний и поверки дифрактометров с назначением «фазовый анализ» не может быть легитимным. Для таких испытаний в США (NIST), как и в Российской Федерации (ФГУП «ВНИИМС»), предложено использовать не таблетированные, а порошковые оксиды алюминия с аттестованными значениями параметров кристаллической решетки и отношениями интегральных интенсивностей (ГСО ПРИ-7а, ПРИ-8а).

Закон «О защите прав потребителей» предполагает соблюдение требований, которые направлены на предупреждение действий, вводящих в заблуждение потребителей продукции, в случае дифрактометров выполнение этих требований осуществляется при идентификации (испытаниях) и утверждении типов дифрактометров, предназначенных для фазового анализа материалов. Испытания для сертификации дифрактометрических измерительных систем должны проводить специалисты, ознакомленные со всеми особенностями дифрактометрии и ориентирующиеся как в действующих нормативных и правовых документах, так и в практических деталях подтверждения соответствия. К сожалению, в Государственный Реестр средств измерений (Госреестр) входят с достаточно полными программами испытаний дифрактометры лишь нескольких типов: среди отечественных — «Радан» (компания «Экспертцентр»), среди зарубежных — некоторые порошковые дифрактометры компании Rigaku («Алтима4» (UltimaIV), «Минифлекс-2» и «Минифлекс 600»), которые снабжены необходимыми для фазового анализа комплектами государственных стандартных образцов дифракционных свойств и полными методиками поверки, которые можно использовать на практике без ущерба достоверности данных о фазовом составе.

Особо следует обратить внимание, что для типов дифрактометров, испытанных по достаточно полной программе, соответствующей заявленным характеристикам, установлено заметное влияние особенностей программного обеспечения на результаты фазового анализа. Метрологические характеристики остальных типов дифрактометров в Госреестре пред-

ставлены как соответствующие типу с назначением (в лучшем случае) «полукачественный (идентификационный) фазовый анализ», что, однако, часто не отражено испытателями в описании типа. Проверка программного обеспечения также была ограничена для них этими испытателями только идентификацией уровня защиты от несанкционированного доступа, что не выявляет ряд существенных погрешностей, вносимых в результаты измерений этим ПО. В результате при использовании в сфере государственного регулирования дифрактометров с недостаточно полной программой испытаний пользователям необходимо вновь обращаться для проведения дополнительных испытаний и вносить каждую дифрактометрическую установку как единичный экземпляр в Государственный Реестр средств измерений, допущенных для применения на территории Российской Федерации. Получается, что многие компании, поставляющие дифрактометры на рынок с данными ограниченными испытаниями, перекалывают заботы о надежности и достоверности данных на пользователей этого высокотехнологичного и дорогостоящего оборудования, хотя и декларируют в рекламах и руководствах по эксплуатации разнообразные назначения, в том числе, все виды фазового анализа.

Согласно пункту 8 статьи 46 Федерального закона «О техническом регулировании» документы, подтверждающие соответствие (сертификат соответствия и декларация о соответствии), выданные (принятые) до вступления в силу данного закона, считаются действительными до окончания срока, установленного в них. Изменения, внесенные в Закон, предусматривают сохранение требований, содержащихся в национальных стандартах, и это дает предприятиям возможность выпускать по ним дифрактометрическую продукцию, однако необходимо четко указывать легитимизированное назначение этих дифрактометров. В ходе разработки программ испытаний, формируется и реализуется потребность в актуализации действующих стандартов или в разработке новых.

Важно, что при взаимодействии с опытным экспертом в процессе проведения испытаний для различных способов фазового анализа и разработки соответствующей методики поверки с ее последующей апробацией пользователи и операторы убеждаются в полноте использования этого высокотехнологичного оборудования. В большинстве таких случаев поддержка (сервисное обслуживание) обеспечивает необходимый уровень обучения пользователя для работы с этим сложным физико-химическим оборудованием, а также повышение квалификации для достижения метрологического уровня, необходимого для поверки или при аттестации различных методик измерения с применением дифрактометров.

Отметим еще одно обстоятельство. В настоящее время компании выпускают дополнительно к базовой комплектации дифрактометров ряд приставок или

устройств, применение которых может изменить метрологические характеристики и результаты дифрактометрических измерений. Такие приставки выпускают и крупные компании, и научно-ориентированные предприятия среднего бизнеса. В случае отсутствия испытательной базы у таких производителей, которые выпускают, например, только дифрактометры специализированных типов или приставки к существующим дифрактометрам, или когда из-за новизны устройств имеется неопределенность в декларируемых характеристиках, этим предприятиям будет более выгодно как с точки зрения затрат, так и большей уверенности в безопасности продукции, обратиться к специалистам и пройти дополнительную сертификацию данной дифрактометрической измерительной системы, чтобы обеспечить надлежащий метрологический уровень выпускаемого оборудования.

Таким образом, дифрактометры для проведения характеристики веществ и материалов по назначению «фазовый анализ» — сложные измерительные системы, при описании компонентов которой используют различные единицы измерения. Для подтверждения соответствия дифрактометров заявляемым характеристикам необходимо использовать эталонные средства измерений — комплекты стандартных образцов дифракционных свойств. На первом этапе используют стандартные образцы для калибровки угловой шкалы гониометров (например, в дифрактометрах компании Rigaku). Для идентификационного (качественного и полуколичественного) анализа используют базы структурных данных и отношения интегральных интенсивностей брегговских отражений. В целях достижения высокой точности и достоверности расчеты угловых позиций отражений нужно проводить на основе сертифицированных (стандартизированных) справочных данных в специализированных базах. Для оценки достоверности результатов количественного фазового анализа необходимо провести испытания измерительной системы в целом, включая программное обеспечение, с применением аттестованных СО параметров решетки (размеров элементарной ячейки), СО с аттестованным соотношением интенсивностей брегговских отражений и/или СО для методов Ритвелда, позволяющих определить содержание каждой фазы. Оценка соответствия требованиям, предъявляемым к дифрактометрам для количественного фазового анализа, оформляется сертификатом по результатам метрологической экспертизы согласно государственным стандартам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодесс Б. Н., Нечаева Е. Н. Модель описания эволюции кристаллического вещества / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 300.
2. Kodess B. N., Kommel L. A., Teterin, G. P., Ovcharov V. K. Microstructure Evolution in Ti-Alloys During Severe Deformation by Electric Upsetting and Impact Fused-Forging Modeling / T. Lowe and R. Z. Valiev, eds. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. Vol. 80. — Springer Science & Business Media, 2000. P. 211 – 218.

3. Kodess B. N., Teterin G. P., Kommel L. A., Ovcharov V. K. Structure and mechanical properties of the engine valves with intermetallic disk / MRS Proceedings. 1998. Vol. 552. P. KK8.37.1.
4. Кодесс Б. Н., Сарин В. А. Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов / Измерительная техника. 2014. № 11. С. 51 – 54.
5. Cline J. P., Mendenhall M. H., Black D., et al. The Optics and Alignment of the Divergent Beam Laboratory X-ray Powder Diffractometer and its Calibration Using NIST Standard Reference Materials / J. Res. NIST. 2015. Vol. 120. P. 173 – 222.
6. Mendenhall M. H., Henins A., Windover D., Cline J. P. Characterization of a self-calibrating, high-precision, stacked-stage, vertical dual-axis goniometer / Metrologia. 2016. Vol. 53. N 3. P. 933 – 944.
7. Kodess B. N. Structure of multi-component super-alloy systems / Proceedings of “Intermetallics 2013” conf. — Bad Staffelstein, Germany, 2013. P. 7.
8. Золотухин П. А., Кодесс Б. Н. Метрологическое обеспечение качества монокристаллических пленок / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 315.
9. Mighell A. D., Karen V. L. NIST crystallographic databases for research and analysis / J. Res. NIST. 1996. Vol. 101. N 3. P. 273 – 280.
10. Hart H. V. ZONES: a search/match database for single-crystal electron diffraction / J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35. N 5. P. 552 – 555.
11. Bish D. L., Howard S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. N 2. P. 86 – 91.
12. Winburn R. S. et al. Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials / Powder Diffraction. 2000. Vol. 15. N 03. P. 163 – 172.
13. Kodess B., Kommel L., Shabalin D. Standard reference materials for validation crystal software / Acta Crystallogr. A. 2010. Vol. 66. P. 314.
14. Кодесс Б. Н., Норе Н., Бескровный А. И. и др. Стандартные образцы для анализа структурных характеристик веществ с водородным типом химической связи / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 239.
15. Кодесс Б. Н. Метрологическое обеспечение высокоточных измерений характеристик ключевых материалов современных технологий и их стандартные образцы состава и свойств / История науки и техники. 2010. № 9. С. 29 – 36.
16. Кузин А., Лахов В., Новиков Ю. и др. Российские стандарты для измерения линейных размеров в нанотехнологиях / Наноиндустрия. 2009. № 3. С. 1 – 5.
17. Gadayev A., Kodess B. By-product materials in cement clinker manufacturing / Cement and Concrete Res. 1999. Vol. 29. N 2. P. 187 – 191.
18. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. пос. для вузов. — М.: МИСиС, 1994. — 328 с.
19. Нахмансон М. С., Фекличев В. Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. — Л.: Машиностроение, 1990. — 357 с.
20. Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. — М.: Недра, 1974. — 184 с.
21. Kodess B. N., Kodess P. The study of nano-fragmentary materials for new x-ray standard Reference Materials / Advance of X-Ray Analysis. 2016. Vol. 59. P. 243 – 254.
22. Кодесс Б. Н., Лютица А. В., Котелкин А. В. и др. Неразрушающий контроль многокомпонентных материалов методами портативной дифрактометрии / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 9. С. 10 – 12.
23. Богданов Г. П., Кузин А. Ю., Ржевский Д. А. Критерии отнесения методик выполнения измерений к методикам, подлежащим аттестации / Измерительная техника. 2001. № 1. С. 66 – 69.
24. Кодесс Б. Н., Исаев Л. К. Испытания дифрактометрических измерительных систем на основе системы стандартных образцов / Труды Первого Российского кристаллографического конгресса (от конвергенции наук к природоподобным технологиям). — М.: НП-Принт, 2016. С. 168.

REFERENCES

1. Kodess B. N., Nechaeva E. N. The model for evolution description of crystalline substance / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 300 [in Russian].

2. **Kodess B. N., Kommel L. A., Teterin, G. P., Ovcharov V. K.** Microstructure Evolution in Ti-Alloys During Severe Deformation by Electric Upsetting and Impact Fused-Forging Modeling / T. Lowe and R. Z. Valiev, eds. Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation. Vol. 80. — Springer Science & Business Media, 2000. P. 211 – 218.
3. **Kodess B. N., Teterin G. P., Kommel L. A., Ovcharov V. K.** Structure and mechanical properties of the engine valves with intermetallic disk / MRS Proceedings. 1998. Vol. 552. P. KK8.37.1.
4. **Kodess B., Sarin V. A.** Neutron diffractometer for determining the structural characteristics of single crystals / Measur. Tech. 2015. Vol. 57. N 11. P. 1299 – 1303.
5. **Cline J. P., Mendenhall M. H., Black D., et al.** The Optics and Alignment of the Divergent Beam Laboratory X-ray Powder Diffractometer and its Calibration Using NIST Standard Reference Materials / J. Res. NIST. 2015. Vol. 120. P. 173 – 222.
6. **Mendenhall M. H., Henins A., Windover D., Cline J. P.** Characterization of a self-calibrating, high-precision, stacked-stage, vertical dual-axis goniometer / Metrologia. 2016. Vol. 53. N 3. P. 933 – 944.
7. **Kodess B. N.** Structure of multi-component super-alloy systems / Proceedings of “Intermetallics 2013” conf. — Bad Staffelstein, Germany, 2013. P. 7.
8. **Zolotukhin P. A., Kodess B. N.** The metrological assuring of the quality of single-crystal films / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 315 [in Russian].
9. **Mighell A. D., Karen V. L.** NIST crystallographic databases for research and analysis / J. Res. NIST. 1996. Vol. 101. N 3. P. 273 – 280.
10. **Hart H. V.** ZONES: a search/match database for single-crystal electron diffraction / J. Appl. Cryst. 2002. Vol. 35. N 5. P. 552 – 555.
11. **Bish D. L., Howard S. A.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. N 2. P. 86 – 91.
12. **Winburn R. S. et al.** Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials / Powder Diffraction. 2000. Vol. 15. N 03. P. 163 – 172.
13. **Kodess B., Kommel L., Shabalin D.** Standard reference materials for validation crystal software / Acta Crystallogr. A. 2010. Vol. 66. P. 314.
14. **Kodess B. N., Nore N., Beskrovnyi A. I., et al.** Standard reference materials for analysis of structural characteristics of substance with hydrogen chemical bond / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 239.
15. **Kodess B. N.** Metrological assurance of high accuracy measurements of key materials characteristics for modern technology and their certified reference materials of composition and properties / Istor. Nauki Tekhn. 2010. N 9. P. 29 – 36 [in Russian].
16. **Kuzin A., Lakhov V., Novikov Yu., et al.** Russian standards for measurements of linear sizes in nanotechnologies / Nanoindustriya. 2009. N 3. P. 1 – 5 [in Russian].
17. **Gadayev A., Kodess B.** By-product materials in cement clinker manufacturing / Cement and Concrete Res. 1999. Vol. 29. N 2. P. 187 – 191.
18. **Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N.** X-ray and electron-optical analysis. Textbook for high schools.. — Moscow: MISiS, 1994. — 328 p. [in Russian].
19. **Nakhmanson M. S., Feklichev V. G.** Diagnostic of material composition by x-ray and spectroscopic methods. — Leningrad: Mashinostroenie, 1990. — 357 p. [in Russian].
20. **Zevin L. S., Zav'yalova L. L.** Quantitative x-ray powder diffraction phase analysis. — Moscow: Nedra, 1974. — 184 p. [in Russian].
21. **Kodess B. N., Kodess P.** The study of nano-fragmentary materials for new X-ray standard Reference Materials / Advance of X-Ray Analysis. 2016. Vol. 59. P. 243 – 254.
22. **Kodess B. N., Lutzao A. V., Kotelkin A. V., et al.** Non-destructive testing of multicomponent materials using portable diffractometry / Poverkhn. Rentgen. Sinkhrotr. Neitron. Issl. 2002. N 9. P. 10 – 12 [in Russian].
23. **Bogdanov G. P., Kuzin A. Y., Rzhetskii D. A.** Criteria for assigning measurement methods as requiring certification / Measur. Tech. 2001. Vol. 44. P. 1. P. 108 – 112.
24. **Kodess B. N., Isaev L. K.** The testing of diffractometric measurement systems for type approve on basis of the system of Standard References Materials / Proc. Russian Crystallography Society (from convergence of sciences to nature-similar technologies). — Moscow: NP-Print, 2016. P. 168 [in Russian].

Указатель статей (по разделам) за 2017 г.

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Значение информационно-коммуникационных технологий для математических методов исследования 7 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Алексеева Т. Ю., Карпов Ю. А., Дальнова О. А., Еськина В. В., Барановская В. Б., Горбатова Л. Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (обзор). 11 5
- Амелин В. Г., Большаков Д. С. Быстрый скрининг и определение неоникотиноидных инсектицидов в воде методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии/квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения. 10 18
- Амелин В. Г., Большаков Д. С. Одновременное определение 17 синтетических красителей в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения. 3 12
- Бабин С. А., Лабузов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 нм 1, Ч. II 105
- Баландина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород. 1, Ч. II 31
- Барановская В. Б., Болдырев И. В., Карпов Ю. А., Федотов П. С. Международные организации в области аналитической химии и участие России в их деятельности 1, Ч. II 7
- Бичаев В. Б., Вячеславов А. В., Берелидзе Б. В. Модернизация установки для определения водорода в титановых сплавах эмиссионным спектральным методом 5 9
- Бокк Д. Н., Лабузов В. А., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Однолинзовая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт». 1, Ч. II 122
- Болдырева Н. Н., Купцов А. В. Определение фазового состава Al – Cr-катализаторов с большим содержанием хрома стехиографическим методом дифференцирующего растворения. 7 7
- Борзов С. М., Козик В. И., Лабузов В. А., Шараборин Д. К. Использование спектрометра «Колибри-2» для исследования излучения пламени. 7 13
- Бродский Е. С., Шелепчиков А. А., Калинин Г. А., Мир-Кадырова Е. Я. Об определении полихлорированных бифенилов в электроизоляционных жидкостях 11 15
- Буренко Н. Д. Опыт применения спектрометрических комплексов «Экспресс-Ойл» в лабораториях ОАО «РЖД». 1, Ч. II 68
- Верхорунова А. В., Власов И. А., Шибалко Г. В. Химическая пробоподготовка медьсодержащих и полиметаллических руд для определения селена методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой 6 14
- Вячеславов А. В., Бичаев В. Б., Титова А. Д., Рыбин Д. С., Ермолаева Т. Н. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. 11 21
- Гольдштрах М. А., Житенко Л. П. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний серебра в сплавах и изделиях 1, Ч. I 29
- Горский Е. В., Лившиц А. М. Учет межэлементных влияний при анализе высоколегированных сталей на эмиссионном спектрометре ПАПУАС-4 2 26
- Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Саунина И. В. Хромато-масс-спектрометрическое определение пестицидов различных классов в растительных объектах 5 5
- Дальнова О. А., Бебешко Г. И., Еськина В. В., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Современные методы определения тяжелых металлов в сточных водах (обзор) 6 5
- Дарзиев С. А., Митюхляев В. Б., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ нанопленок при наклонном падении пучка электронов 9 5
- Дарзиев С. А., Митюхляев В. Б., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ наночастиц 8 5
- Дзюба А. А., Лабузов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1. 1, Ч. II 101
- Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Гильмуллина Ч. Г., Кубрина Е. Д. Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора микропримесей 1, Ч. II 51
- Досовицкий А. Е., Комендо И. Ю., Михлин А. Л., Ретивов В. М., Булатицкий К. К., Родченков В. И. Фотометрическое определение примесей железа и хрома на уровне 10⁻⁶ % масс. в дигидрофосфате калия особой чистоты. 5 13
- Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С. Атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в волосах человека с использованием МАЭС 1, Ч. II 63
- Дубенский А. С., Швед А. М., Серегина И. Ф., Даванков В. А., Большов М. А. Исследование влияния порообразующих элементов на эффективность сорбционного концентрирования благородных металлов на сверхсшитом полистирольном сорбенте при анализе горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 10 5
- Дубенский А. С., Якурнова Е. Д., Серегина И. Ф., Павлова Л. А., Цюрупа М. П., Даванков В. А., Большов М. А. Об особенностях сорбционного концентрирования Ru на сверхсшитых полистиролах при анализе горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 1, Ч. I 21
- Дубова Н. М., Слепченко Г. Б., Максимчук И. О., Бойченко С. С., Орешкина А. А., Шуккина Т. И. Определение молочной кислоты в ветеринарных препаратах и сыворотке крови методом амперометрии 3 24
- Дуванова О. В., Кривоносова И. А., Зяблов А. Н., Фалалеев А. В., Селемев В. Ф., Соколова С. А. Применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах 2 18
- Зайцев Н. К., Жаров А. А., Мельников П. В., Кожухова А. Е. Экспресс-метод определения кислорода в водных, неводных и газобразных средах 9 9
- Зак А. А., Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов 1, Ч. II 38
- Закас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабузов В. А. Возможности двухструйной дуговой плазмы для прямого анализа проб разной природы Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе 1, Ч. II 86
- Калиева С. С., Слепченко Г. Б., Акенеев Ю. А., Нурпейс Е. Е., Ташенов А. К., Мамаева Е. А., Бакибаев А. А. Вольтамперометрическое определение бетулина в экстрактах растительного происхождения 7 18
- Каранди И. В., Буяновская А. Г., Булатникова Л. Н. Экспрессное определение эпоксидной группы в органических соединениях и эпоксидных смолах методом потенциометрического аргентометрического титрования. 11 26

Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Аналитический контроль — неотъемлемая часть диагностики материалов.	1, Ч. I	5
Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированный рентгенодифракционный-рентгенофлуоресцентный метод определения Fe^{2+} в железорудном агломерате	12	5
Кошель Е. С., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия. . . .	1, Ч. II	54
Кулиев К. А. Димеркаптофенолы как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения железа (III)	3	17
Купцов А. В., Сапрыкин А. И., Заякина С. Б., Дзюба А. А. Оценка возможностей сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа с применением двухструйного плазматрона	2	5
Куропятник И. Н. Метрологические характеристики вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт».	1, Ч. II	81
Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС	1, Ч. II	15
Ластовка А. В., Фадеева В. П., Ильина И. В., Курбакова С. Ю., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф. Исследование физико-химических свойств и разработка методики определения (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ола, обладающего высокой аналгетической активностью	10	11
Лисенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д. Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей	1, Ч. II	45
Малков А. В., Кожевников А. Ю., Константинова Т. М., Косяков Д. С., Паршина А. Э. Совершенствование пробоподготовки при определении микроэлементного состава бурых водорослей методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением.	12	12
Мартиросян М. В., Арстамян Ж. М. Аналитический контроль вторичного свинецсодержащего сырья	6	20
Муравьева И. В., Бебешко Г. И. Контроль содержания хлора в углях	8	23
Нечелюстов Г. Н., Быстров И. Г. Определение редкоземельных элементов в минералах энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализом	5	17
Османова М. М., Мирзаева Х. А. Определение димедрола в лекарственных препаратах методом твердофазной спектрофотометрии	12	21
Панкратов С. В., Лабусов В. А. Оценка содержания элементов при автоматическом качественном анализе вещества с использованием функции кросс-корреляции	1, Ч. II	132
Пелевина Н. Г., Жарликова Т. Н., Геращенко Е. А. Опыт применения анализатора МАЭС для определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки.	1, Ч. II	35
Пелипасов О. В., Путымаков А. Н., Чернов К. Н., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О., Боровиков В. М. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов	1, Ч. II	108
Петрова Е. В., Короткова Е. И., Воронова О. А. Вольтамперометрическое определение коэнзима Q10 в биологически активных добавках	4	21
Плихунов В. В., Григорович К. В., Петров Л. М., Арсенкин А. М., Спрыгин Г. С., Химюк Я. Я., Демин К. Ю., Семенов В. Д. Применение метода атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом для количественного послойного анализа стали 12X18H10T после технологического воздействия потоков аргоновой плазмы	3	5
Подгузкова М. В., Ворожцов Д. Л. Экспрессный способ определения общего азота в комплексных удобрениях с использованием CHNS-анализатора.	2	23
Пономаренко С. А., Шимкин А. А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор).	4	5
Пупышев А. А. О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки	1, Ч. II	20
Рашенко В. В. Спектроаналитические генераторы «Шаровая молния». Модернизация и расширение ассортимента приборов	1, Ч. II	127
Сафронова Н. С., Гришанцева Е. С., Гаранин В. Г., Федорова Л. П. Атомно-эмиссионное определение редкоземельных и редких элементов в эколого-геологических объектах с использованием анализатора МАЭС	1, Ч. II	57
Семенов З. В., Ващенко П. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Болдова С. С. Алгоритм расчета формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения	1, Ч. II	129
Семенов З. В., Лабусов В. А., Зарубин И. А., Эрг Г. В. Применение многослойных диэлектрических покрытий для подавления излучения нерабочих порядков спектра в спектрометрах с дифракционной решеткой	1, Ч. II	117
Семенов З. В., Неклюдов О. А., Гаранин В. Г. Новые модули «Экспорт спектров» и «Информация из спектра» программы «Атом»	1, Ч. II	138
Созин А. Ю., Чернова О. Ю., Сорочкина Т. Г., Буланов А. Д., Нуштаева Л. Б. Исследование примесного состава моноизотопного германа $^{72}GeH_4$ высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии	8	15
Солдатов М. А., Монин Е. А., Стороженко П. А. Контроль получения N-октадецил-1,3-диаминопропана методом ВЭЖХ	7	23
Степановских В. В. Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов».	1, Ч. II	70
Темникова Е. В., Хасанов М. Н., Биктимерова А. С. Определение гидроксильного числа полиэтиленгликолей методом дифференциальной сканирующей калориметрии	9	22
Троицкий Д. Ю., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И. Возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	1, Ч. II	77
Филиппов А. М., Монин Е. А., Быкова И. А., Мартынов П. О., Русаков С. Л., Шулятьева Т. И., Стороженко П. А. Идентификация примесей в 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенил-метане методом хромато-масс-спектрометрии	4	14
Хвостиков В. А., Карандашев В. К., Бурмий Ж. П. Оптимизация условий анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором	1, Ч. I	13
Черевко А. С., Морозова А. А. Исследование матричных помех в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном	1, Ч. II	90
Черникова И. И., Томилина Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н. Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и ферроникобия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	2	12
Чумакова Н. Л., Зарубина О. В. Совершенствование дугового атомно-эмиссионного метода определения редкоземельных элементов, иттрия и скандия в геологических объектах.	8	10
Шавекин А. С., Купцов А. В., Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазматрона «Факел».	1, Ч. II	97
Юновидов Д. В., Соколов В. В., Бахвалов А. С. Использование спектра пробы для оценки влияния стадий пробоподготовки NPKS удобрений на результаты рентгенофлуоресцентного анализа	9	15
Якубенко Е. В., Толмачёва О. В., Черникова И. И., Ермолаева Т. Н. Анализ кремнеземистых огнеупоров методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с микроволновой пробоподготовкой	4	26

Обмен опытом

Ахсанова О. Л., Загитов Р. М., Гатиятуллина Л. Я. Определение бора в алюмосиликатном катализаторе методом эмиссионного спектрального анализа

9 26

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ**

Абрамов Н. Ф., Безруков А. В., Вольпян О. Д., Обод Ю. А. Влияние электропитания магнетронной распылительной системы на свойства осаждаемых пленок TiO_2

4 31

Беломытцев М. Ю., Кузько Е. И., Прокофьев П. А. Использование магнитометрического метода для исследования ферритно-мартенситных сталей

11 41

Богодухов С. И., Козик Е. С., Свиленко Е. В. Термическое упрочнение твердого сплава T15K6

12 38

Бормашов В. С., Тарелкин С. А., Буга С. Г., Волков А. П., Голованов А. В., Кузнецов М. С., Корнилов Н. В., Тетерук Д. В., Терентьев С. А., Бланк В. Д. Электрические свойства высококачественных синтетических монокристаллов алмаза, легированных бором, и диодов Шоттки на их основе

1, Ч. I 36

Букин А. Н., Иванова А. С., Розенкевич М. Б., Пак Ю. С., Марунин С. А. Способ отбора проб тритированной воды методом фазового изотопного обмена

7 27

Варкентин Н. Я., Караваева О. А. Использование защитных полимерных пленок при рентгенофлуоресцентном анализе

11 29

Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Есина М. Н., Урядников А. А., Ануфриев Н. Г. Оценка удельной динамической емкости сорбентов в процессах сорбционной очистки проточных растворов

9 30

Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Князева Л. Г., Дорохов А. В., Кузнецова Е. Г. Оценка текущей, равновесной и защитной концентраций летучих ингибиторов в фазовой поверхностной пленке влаги

2 31

Волков В. В., Суслин М. А. Микроволновый измеритель толщины и диэлектрической проницаемости покрытий с цилиндрическим объемным резонатором асимметричного возмущения

3 41

Головкин Б. Г. Построение фазовых диаграмм трехкомпонентных систем методом диагоналей

8 43

Губернаторов В. В., Сычева Т. С., Ольков С. А. Влияние геометрии полосы анизотропной электротехнической стали на ее магнитные свойства

10 31

Дроков В. Г., Дроков В. В., Казмиров А. Д., Сеницкая А. В., Ходунаев А. Ю. Формирование и выделение аналитического сигнала при исследовании авиационных масел атомно-эмиссионным сцинтилляционным методом

6 39

Дроков В. Г., Павлинский Г. В., Сеницкая А. В., Ходунаев А. Ю. Исследование частиц изнашивания в пробах масел авиационных газотурбинных двигателей рентгенофлуоресцентным анализатором «Фокус-2»

7 32

Иванова С. П., Трубицына Т. А. Определение летучих органических соединений, выделяемых отделочными материалами, методом газовой хромато-масс-спектрометрии

2 38

Иванова Т. М., Серебряный В. Н. Восстановление функции распределения ориентировок с помощью текстурных компонент с круговыми нормальными распределениями

1, Ч. I 43

Карпюк П. В., Кузнецова Д. Е., Богатов К. Б., Досовицкий Г. А. Определение гранулометрического состава порошков алюмоиттриевого граната методом лазерной дифракции

9 35

Кастерина Т. В., Трунин А. С. Политерма кристаллизации системы $NH_4NO_3 - C_6H_{12}N_4 - H_2O$

10 35

Кем А. Ю. Фрактальная структура и свойства магнитомягкого порошкового материала системы легирования Fe-P

12 29

Киселев Д. А., Силибин М. В., Солнышкин А. В., Сыса А. В., Бдикин И. К. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства композита сополимера поли(винилиденфторид-трифторэтилена) с углеродными нанотрубками

2 34

Кожин М. И., Кримчеева Г. Г. Исследование магнитных параметров на дефектных участках тонкостенных цилиндрических резервуаров

7 36

Красавин В. В., Красавин А. В. Инварианты характеристик упругих свойств монокристаллов металлов кубической симметрии

12 24

Кужаков П. В., Васильев П. Я., Каманина Н. В. Применение нанопокровов для улучшения характеристик оптических элементов эмиссионных и Фурье-спектрометров

8 39

Лаптев А. Б., Ерасов В. С., Мурашов В. В., Луценко А. Н. Оценка повреждаемости материалов в условиях климатических воздействий методом акустической эмиссии

8 33

Мишакин В. В., Ключников В. А. Исследование сварного соединения из стали 12X18H10T акустическим и магнитным методами

6 32

Молчан Н. В., Конкевич В. Ю., Фертников В. И. Контроль структурных изменений алюминиевого сплава 1379п, полученного по гранульной технологии, методом атомно-эмиссионной спектроскопии

2 42

Науменко В. В., Багмет О. А., Сметанин К. С. Исследование дефектов на наружной поверхности труб большого диаметра

6 26

Панкратов И. А., Степанкин И. Н. Определение упругих характеристик структурных составляющих сталей X12 и P6M5 методом атомно-силовой микроскопии

7 40

Пинахин И. А., Черниговский В. А., Брацихин А. А., Ягмуров М. А., Сугаров Х. Р. Исследование физико-механических свойств твердых сплавов BK6, BK8 и T5K10, прошедших объемное импульсное лазерное упрочнение

3 37

Потрахов Е. Н., Потрахов Н. Н., Подымский А. А., Бессонов В. Б., Грязнов А. Ю. Контроль качества кольцевых сварных швов малого диаметра с помощью рентгеновского аппарата РАП-120ПМ

6 36

Раковская Е. Г., Ягунова Л. Г., Кудряшова О. А. Применение ингибиторов коррозии для улучшения защитных свойств преобразователя ржавчины П-2

9 41

Рязанцев В. А., Митрохин С. В., Тепанов А. А., Мовлаев Э. А., Вербейский В. Н., Пластинин А. Ю., Савченко А. Г., Щетинин И. В. Термогазобарическая установка для получения высокодисперсных порошков редкоземельных магнитов

10 23

Самокрутов А. А., Шевальдыкин В. Г. Исследование распространения ультразвука в слоистых композиционных материалах

1, Ч. I 48

Сандовский В. А. Зависимость магнитной проницаемости сталей от химического состава и частоты

3 28

Сиротинкин В. П., Шамрай В. Ф., Самохин А. В., Синайский М. А. Применение метода «двойного Фойгта» при рентгенодифракционном исследовании микроструктуры нанопорошков карбида титана, полученных плазмохимическим синтезом

12 34

Скобля Т. С., Ключко О. Ю., Белкин Е. Л., Сидашенко А. И. Исследование структуры высокохромистых чугунов

5 27

Соколов А. К. Определение температуропроводности материала по трем точкам несимметричного температурного поля пластины

11 35

Хазиев А. А., Сугатов Н. Н., Лаушкин А. В., Постолиг А. В. Исследование зависимости диэлектрических показателей моторного масла от концентрации сажи

9 46

Шаповалов А. Н., Нефедьева С. А., Нефедьев С. П., Дёма Р. Р. Рентгеновское исследование структуры поверхностных слоев стали 45 после плазменной закалки

5 39

Шимкин А. А., Гребенева Т. А., Меркулова Ю. И. Определение степени отверждения терморезистивных связующих методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии

8 27

Штуkenберг А. Г., Максимова Л. Н., Архипов С. Н., Пьянкова Л. А. Количественный рентгенофазовый анализ электролитов методами калибровок и Ритвельда	4	37
Юрьев Б. П., Гольцев В. А. Изучение кинетики процессов при обжиге железорудных окатышей	3	33
<i>Обмен опытом</i>		
Банникова И. А. «Метод фотографии» как инструмент исследования фрагментации	5	42
Воронцов В. А., Зайцев Г. Г. Определение удельного электрического сопротивления крупногабаритных полых цилиндрических графитовых нагревателей	9	50
Новиковский Н. М., Разномазов В. М., Павленко А. В., Вербенко И. А., Сарычев Д. А., Резниченко Л. А., Махиборода А. В., Голофастова А. С., Полуянова Г. И. Определение стехиометрического состава твердых растворов феррита висмута и ферро-необита свинца методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением	2	46
Раднаева В. Д. Оценка применимости методов определения поверхностного натяжения к водным растворам солей хрома	4	44
МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ		
Безязычный В. Ф., Шеховцева Е. В. Повышение прочности материала зубчатых колес путем электроэрозионной и химико-термической обработок	6	52
Гаденин М. М. Исследование повреждаемости и долговечности конструкций при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов	6	44
Гладштейн В. И. Влияние микроповреждений металла на ресурс литых корпусов арматуры	8	46
Гриневич А. В., Луценко А. Н., Ерасов В. С., Нужный Г. А. Методика оценки вязкости разрушения в коррозионной среде при длительной статической нагрузке	9	52
Дворник М. И., Ершова Т. Б., Михайленко Е. А., Крутикова В. О. Особенности определения твердости и трещиностойкости твердых сплавов при разных нагрузках вдавливания пирамиды	9	57
Дударьков Ю. И., Левченко Е. А., Лимонин М. В. Расчетная оценка влияния краевых эффектов на свободной кромке отверстия на прочность слоистых композитов	3	59
Ерасов В. С., Ночовная Н. А., Лавров А. В., Грибков М. С. Оценка механических свойств сварных соединений титанового сплава ВТ6ч, полученных методом ЭЛС	12	48
Ерошин С. С., Аветисов Р. А., Хохлов А. И., Ежлов В. С. Плоское напряженное состояние неравномерно натянутых кольцевых кругов для разрезания монокристаллов	2	56
Зинин А. В., Бычков Н. Г., Першин А. В., Авруцкий В. В., Смирнова Л. Л. Термоциклическая прочность жаропрочного сплава и кинетика накопления повреждений при наложении вибрационных нагрузок	2	53
К 40-летию создания Научно-методической комиссии по стандартизации в области механики разрушения	10	39
Казанцев А. Г., Маркочев В. М., Сугирбеков Б. А. Статистическая оценка определения критической температуры хрупкости металла корпуса реактора ВВЭР-1000 по данным испытаний на ударный изгиб	3	47
Колмыков В. И., Романенко Д. Н., Нефедьев С. П., Дема Р. Р., Харченко М. В., Романенко Е. Ф., Кононов В. Н., Замбрицкая Е. С., Никитенко О. А. Изучение усталостной прочности ферромагнитных материалов неразрушающим экспресс-методом	11	47
Коновалов А. В., Вичужанин Д. И., Партий А. С., Козлов А. В. Методика определения кривой упрочнения материала оболочек ТВЭЛов	7	58
Крюков С. А., Байдакова Н. В. Диспергометр для определения поверхностной твердости абразивных инструментов	11	62
Кушнер В. С., Сторчак М. Г., Бургонова О. Ю., Губин Д. С. Разработка математической модели кривой течения сплавов при адиабатических условиях деформирования	5	45
Ларичкин А. Ю., Карпов Е. В. Поведение полиуретанового материала при температурах от –80 до 100 °С	4	59
Марченков А. Ю., Терентьев Е. В. Масштабный эффект при испытаниях царапанием материалов с разным деформируемым объемом	9	66
Матвиенко Ю. Г. Моделирование кинетики развития трещин в поверхностных слоях материала	1, Ч. I	65
Матюнин В. М., Казанцев А. Г., Марченков А. Ю. Распределение напряжений и деформаций в деформированном объеме металла при вдавливании сферического индентора	1, Ч. I	72
Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Волков П. В. Определение условного предела текучести металла по кинетической диаграмме вдавливания сферического индентора	6	57
Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Стасенко Н. А. Удельная энергия упругопластической деформации, необходимая для образования трещины при индентировании упрочняющих покрытий	11	58
Матюнин В. М., Терентьев В. Ф., Марченков А. Ю., Слизов А. К. Методика определения твердости и других механических свойств тонколистовой трип-стали индентированием	7	49
Махутов Н. А. Комплексная система расчетно-экспериментального определения условий и параметров предельных состояний	1, Ч. I	52
Махутов Н. А. Проблемы технической диагностики материалов, деталей и конструкций	4	47
Махутов Н. А., Москвичев В. В., Морозов Е. М., Гольдштейн Р. В. Современные задачи механики разрушения и механики катастроф	10	55
Махутов Н. А., Москвичев В. В., Морозов Е. М., Гольдштейн Р. В. Унификация методов испытаний конструкционных материалов на трещиностойкость. История проблемы и формирование нормативной базы	10	41
Махутов Н. А., Разумовский И. А. Методы анализа полей остаточных напряжений в пространственных деталях	1, Ч. I	56
Мерсон Д. Л., Васильев Е. В., Виноградов А. Ю. Количественная оценка эффекта Баушингера в магниевых сплавах с эффектом асимметрии	3	55
Мостовой Г. Е., Карпов А. П. Особенности механических испытаний углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов при температурах до 3000 °С	5	56
Назалин А. Л. Оценка возможности обнаружения дефектов статора турбогенератора по спектру виброакустического сигнала	4	49
Нефедьев С. П., Харченко М. В., Дема Р. Р., Шаповалов А. Н., Вдовин К. Н. Методика исследования износостойкости покрытий, полученных плазменным селективным припеканием порошков на машине трения СМЦ-2	8	53
Овсеев А. Н., Клауд Д. Н., Носов Д. П., Пономарев А. А., Котов И. В., Терехов В. М. Определение остаточных напряжений в поверхностном слое впадин резьбы	4	55
Пушкарев О. И., Кулик О. Г., Никуйко Л. А. Размерный эффект и его влияние на микромеханические свойства абразивных материалов	2	49
Растегаев И. А., Коротков В. А., Афанасьев М. А., Мерсон Д. Л. Влияние плазменной закалки на износостойкость стали 65Г	5	62
Сандомирский С. Г. Обобщенные корреляционные зависимости между временным сопротивлением сталей и их твердостью	11	52
Семенчиков В. В., Салахова Р. К. Прибор для оценки свойств покрытий	2	60

Сукнёв С. В. Определение модуля упругости горных пород при сжатии	12	52
Сызранцев В. Н., Сызранцева К. В., Черная Л. А. Оценка погрешности обработки данных усталостных испытаний методом линейного регрессионного анализа	5	50
Тютин М. Р., Ботвина Л. Р., Левин В. П., Ефимов А. Г., Кузелев Н. Р. Исследование механических свойств конструкционных сталей акустическими и магнитными методами	7	44
Филиппенко Н. Г. Исследование механических характеристик полиамидных материалов сепараторов буксовых узлов подвижного состава	12	43
Цветков Ю. Н., Горбаченко Е. О. Испытания сталей на кавитационное изнашивание с применением метода измерения профиля поверхности	7	54
Чхетиани П. Д., Щербаков Ю. И. Фундаментальные трибозакономерности при смазке радиальных однорядных подшипников качения	8	56

Обмен опытом

Ботвин Г. В., Данзанова Е. В., Герасимов А. И. Методика испытаний на прочность сварного соединения полипропиленовых труб	9	70
Логинов Ю. Н., Первухин А. Е. Сопротивление деформации проволоочных образцов из платинового сплава	12	57
Назаров В. В. Механические характеристики ползучести титанового сплава ВТ1-0 при растяжении и кручении трубчатых образцов	2	66

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аронов И. З., Максимова О. В. Анализ времени достижения консенсуса в работе технических комитетов по стандартизации по результатам статистического моделирования	3	71
Гадолина И. В., Лисаченко Н. Г. Разработка метода построения доверительных интервалов для процентилей случайной выборки прочности композитов с применением бутстреп-моделирования	11	73
Жуков М. С. Об алгоритмах расчета медианы Кемени	7	72
Зайцев В. Г. К использованию ядерных оценок при сглаживании данных	5	66
Кутузов О. И., Татарникова Т. М. Из практики применения метода Монте-Карло	3	65
Овсянников А. В. Обобщенная $sech^k$ -плотность распределения вероятностей: робастные свойства, оценки и применение	7	62
Орлов А. И. Консенсус и истина (комментарий к опубликованной выше статье И. З. Аронова и О. В. Максимовой)	3	78
Орлов А. И. Модель анализа совпадений при расчете непараметрических ранговых статистик	11	66
Орлов А. И. Развитие математических методов исследования (2006 – 2015 гг.)	1, Ч. I	78
Скибицкий Н. В. Построение прямых и обратных статических характеристик объектов по интервальным данным	1, Ч. I	87
Толчеев В. О. Автоматизированное оценивание формулировок научной новизны публикаций	5	72

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Голубев С. С., Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л. Структура и содержание метрологического обеспечения оценки соответствия характеристик при контроле качества покрытий	4	71
Данилов А. А., Пименова Е. Ю., Тюрина Ю. Г. Практические вопросы формирования области аккредитации калибровочной лаборатории	8	73
Дресвянников А. Ф., Сорокина И. Д., Шагиев И. И. Комплексная оценка качества высококремнеземистого сырья	10	70
Иванова В. А., Вдовин К. Н. Разработка типовой организационной структуры системы добровольной сертификации	2	73
Кодесс Б. Н., Кузин А. Ю. Оценка соответствия заявляемым характеристикам дифрактометров для определения фазового состава веществ и материалов	12	61
Крашенинникова М. П., Макарова С. Г., Шохина О. С. Разработка высокоточной методики определения азота и основного вещества в меламине методом Кьельдаля	6	64
Кропанев А. Ю., Пономарева О. Б. Внутренний контроль качества результатов измерений. Новая редакция РМГ 76	2	69
Кузнецова О. В., Коржова Е. Н., Шмелева Е. И., Романенко С. В., Антипенко И. С., Степанова Т. В. Оценка правильности результатов определения марганца и железа в воздухе рабочей зоны методами фотометрического и вольтамперометрического анализа	4	66
Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Буяновская А. Г., Гумилева Л. В., Келбышева Е. С. Причины погрешностей неdestructивного способа рентгенофлуоресцентного анализа малых проб с разбавлением твердым разбавителем при определении марганца в цимантренах	10	65
Титаренко В. О., Халафян А. А., Темердашев З. А., Каунова А. А., Ивановец Е. А. Использование статистических методов при классификации сортовой и региональной принадлежности белых вин	8	65

Всемирный день метрологии

Милтон М. Послание директора МБМВ	6	63
Пэторей С. Измерения для транспорта. Послание директора МБЗМ	6	62

ЮБИЛЕЙ

В. В. Клоев (к 80-летию со дня рождения)	1, Ч. I	94
Ю. А. Карпов (к 80-летию со дня рождения)	2	76
К 80-летию со дня рождения Николая Андреевича МАХУТОВА	9	73
Евгений Михайлович МОРОЗОВ (к 90-летию со дня рождения).	11	78

НЕКРОЛОГ

Борис Яковлевич КАПЛАН	9	29
----------------------------------	---	----

Авторский указатель за 2017 г.

А

Абрамов Н. Ф. 4(31)
 Аветисов Р. А. 2(56)
 Авруцкий В. В. 2(53)
 Акенеев Ю. А. 7(18)
 Алексеева Т. Ю. 11(5)
 Амелин В. Г. 3(12), 10(18)
 Аношин Г. Н. 1, Ч. II(97)
 Антипенко И. С. 4(66)
 Ануфриев Н. Г. 9(30)
 Аронов И. З. 3(71)
 Арсенкин А. М. 3(5)
 Арстамян Ж. М. 6(20)
 Архипов С. Н. 4(37)
 Афанасьев М. А. 5(62)
 Ахсанова О. Л. 9(26)

Б

Бабаджанов Л. С. 4(71)
 Бабаджанова М. Л. 4(71)
 Бабин С. А. 1, Ч. II(105)
 Багмет О. А. 6(26)
 Байдакова Н. В. 11(62)
 Бакибаев А. А. 7(18)
 Баландина Н. П. 1, Ч. II(31)
 Банникова И. А. 5(42)
 Барановская В. Б. 1, Ч. I(5),
 1, Ч. II(7, 54), 6(5), 11(5)
 Бахвалов А. С. 9(15)
 Бдикин И. К. 2(34)
 Бебешко Г. И. 6(5), 8(23)
 Безруков А. В. 4(31)
 Безъязычный В. Ф. 6(52)
 Белкин Е. Л. 5(27)
 Беломытцев М. Ю. 11(41)
 Берелидзе Б. В. 5(9)
 Бессонов В. Б. 6(36)
 Биктимерова А. С. 9(22)
 Бичаев В. Б. 5(9), 11(21)
 Бланк В. Д. 1, Ч. I(36)
 Богатов К. Б. 9(35)
 Богодухов С. И. 12(38)
 Бойченко С. С. 3(24)
 Бокк Д. Н. 1, Ч. II(122)
 Болдова С. С. 1, Ч. II(129)
 Болдырев И. В. 1, Ч. II(7)
 Большакова Н. Н. 7(7)
 Большаков Д. С. 3(12), 10(18)
 Большов М. А. 1, Ч. I(21), 10(5)
 Борзов С. М. 7(13)
 Бормашов В. С. 1, Ч. I(36)
 Боровиков В. М. 1, Ч. II(108)
 Ботвин Г. В. 9(70)
 Ботвина Л. Р. 7(44)
 Брачихин А. А. 3(37)
 Бродский Е. С. 11(15)
 Буга С. Г. 1, Ч. I(36)
 Букин А. Н. 7(27)
 Буланов А. Д. 8(15)
 Булатицкий К. К. 5(13)

Булатникова Л. Н. 11(26)
 Бургонова О. Ю. 5(45)
 Буренко Н. Д. 1, Ч. II(68)
 Бурмий Ж. П. 1, Ч. I(13)
 Бурумов И. Д. 1, Ч. II(108)
 Буяновская А. Г. 10(65), 11(26)
 Быкова И. А. 4(14)
 Быстров И. Г. 5(17)
 Бычков Н. Г. 2(53)

В

Варкентин Н. Я. 11(29)
 Васильев Е. В. 3(55)
 Васильев П. Я. 8(39)
 Васильева И. Е. 1, Ч. II(38), 101
 Ващенко П. В. 1, Ч. II(129)
 Вдовин К. Н. 2(73), 8(53)
 Вербенко И. А. 2(46)
 Вербецкий В. Н. 10(23)
 Верхорунова А. В. 6(14)
 Веряскин А. Ф. 1, Ч. II(86)
 Вигдорович В. И. 2(31), 9(30)
 Виноградов А. Ю. 3(55)
 Вичужанин Д. И. 7(58)
 Власов И. А. 6(14)
 Волков А. П. 1, Ч. I(36)
 Волков В. В. 3(41)
 Волков П. В. 6(57)
 Волчо К. П. 10(11)
 Вольпян О. Д. 4(31)
 Ворожцов Д. Л. 2(23)
 Воронова О. А. 4(21)
 Воронцов В. А. 9(50)
 Вячеславов А. В. 5(9), 11(21)

Г

Гаденин М. М. 6(44)
 Гадолина И. В. 11(73)
 Гаранин В. Г. 1, Ч. II(15, 57, 122, 138)
 Гатиятуллина Л. Я. 9(26)
 Герасимов А. И. 9(70)
 Геращенко Е. А. 1, Ч. II(35)
 Гильмуллина Ч. Г. 1, Ч. II(51)
 Гладштейн В. И. 8(46)
 Голованов А. В. 1, Ч. I(36)
 Головкин Б. Г. 8(43)
 Голофастова А. С. 2(46)
 Голубев С. С. 4(71)
 Гольдштейн Р. В. 10(41), 55
 Гольдштрах М. А. 1, Ч. I(29)
 Гольцев В. А. 3(33)
 Горбатова Л. Д. 11(5)
 Горбаченко Е. О. 7(54)
 Горский Е. В. 2(26)
 Гребенева Т. А. 8(27)
 Грибанов Е. Н. 5(5)
 Грибков М. С. 12(48)
 Григорович К. В. 3(5)
 Гриневич А. В. 9(52)
 Гришанцева Е. С. 1, Ч. II(57)
 Грязнов А. Ю. 6(36)

Губернаторов В. В. 10(31)
 Губин Д. С. 5(45)
 Гумилева Л. В. 10(65)

Д

Даванков В. А. 1, Ч. I(21), 10(5)
 Дальнова О. А. 6(5), 11(5)
 Данзанова Е. В. 9(70)
 Данилов А. А. 8(73)
 Дарзбек С. А. 8(5), 9(5)
 Дворник М. И. 9(57)
 Дёма Р. Р. 5(39), 8(53), 11(47)
 Демин К. Ю. 3(5)
 Дзюба А. А. 1, Ч. II(101, 105), 2(5)
 Домбровская М. А. 1, Ч. II(45, 51)
 Дорохов А. В. 2(31)
 Досовицкий А. Е. 5(13)
 Досовицкий Г. А. 9(35)
 Дресвянников А. Ф. 10(70)
 Дробышев А. И. 1, Ч. II(63)
 Дроков В. В. 6(39)
 Дроков В. Г. 6(39), 7(32)
 Дубенский А. С. 1, Ч. I(21), 10(5)
 Дубова Н. М. 3(24)
 Дуванова О. В. 2(18)
 Дударьков Ю. И. 3(59)

Е

Ежлов В. С. 2(56)
 Ерасов В. С. 8(33), 9(52), 12(48)
 Ермолаева Т. Н. 2(12), 4(26), 11(21)
 Ерошин С. С. 2(56)
 Ершова Т. Б. 9(57)
 Есина М. Н. 9(30)
 Еськина В. В. 6(5), 11(5)
 Ефимов А. Г. 7(44)

Ж

Жарликова Т. Н. 1, Ч. II(35)
 Жаров А. А. 9(9)
 Житенко Л. П. 1, Ч. I(29)
 Жуков М. С. 7(72)

З

Загитов Р. М. 9(26)
 Зайцев В. Г. 5(66)
 Зайцев Г. Г. 9(50)
 Зайцев Н. К. 9(9)
 Зак А. А. 1, Ч. II(38)
 Заксас Н. П. 1, Ч. II(86)
 Замбрицкая Е. С. 11(47)
 Зарубин И. А. 1, Ч. II(15, 114, 117, 122)
 Зарубина О. В. 8(10)
 Захарова М. Л. 1, Ч. II(31)
 Заякина С. Б. 1, Ч. II(97), 2(5)
 Зинин А. В. 2(53)
 Зяблов А. Н. 2(18)

И

Иванова А. С. 7(27)

Иванова В. А.	2(73)
Иванова С. П.	2(38)
Иванова Т. М.	1, Ч. I(43)
Иванов Е. А.	8(65)
Ильина И. В.	10(11)

К

Казанцев А. Г.	1, Ч. I(72), 3(47)
Казмиров А. Д.	6(39)
Калиева С. С.	7(18)
Калинкевич Г. А.	11(15)
Каманина Н. В.	8(39)
Каплан Б. Я.	9(29)
Караваева О. А.	11(29)
Карандашев В. К.	1, Ч. I(13)
Каранди И. В.	11(26)
Карпов А. П.	5(56)
Карпов Е. В.	4(59)
Карпов Ю. А.	1, Ч. I(5), 1, Ч. II(7, 54), 2(76), 6(5)
Карпюк П. В.	9(35)
Карпов Ю. А.	11(5)
Кастерина Т. В.	10(35)
Каунова А. А.	8(65)
Келбышева Е. С.	10(65)
Кем А. Ю.	12(29)
Киселев Д. А.	2(34)
Клауч Д. Н.	4(55)
Клочко О. Ю.	5(27)
Клюев В. В.	1, Ч. I(94)
Клюшников В. А.	6(32)
Князева Л. Г.	2(31)
Кодесс Б. Н.	12(61)
Кожевников А. Ю.	12(12)
Кожин М. И.	7(36)
Кожухова А. Е.	9(9)
Козик В. И.	7(13)
Козик Е. С.	12(38)
Козлов А. В.	7(58)
Козлов А. С.	12(5)
Колмыков В. И.	11(47)
Комендо И. Ю.	5(13)
Конкевич В. Ю.	2(42)
Коновалов А. В.	7(58)
Кононов В. Н.	11(47)
Константинова Т. М.	12(12)
Коржова Е. Н.	4(66)
Корнилов Н. В.	1, Ч. I(36)
Коротков В. А.	5(62)
Короткова Е. И.	4(21)
Косяков Д. С.	12(12)
Котов И. В.	4(55)
Кошель Е. С.	1, Ч. II(54)
Красавин А. В.	12(24)
Красавин В. В.	12(24)
Крашенинина М. П.	6(64)
Кривоносова И. А.	2(18)
Кримчеева Г. Г.	7(36)
Кропанев А. Ю.	2(69)
Крутикова В. О.	9(57)
Крюков С. А.	11(62)
Кубрина Е. Д.	1, Ч. II(45, 51)
Кудряшова О. А.	9(41)
Кужаков П. В.	8(39)

Кузелев Н. Р.	7(44)
Кузин А. Ю.	12(61)
Кузнецов М. С.	1, Ч. I(36)
Кузнецова Д. Е.	9(35)
Кузнецова Е. Г.	2(31)
Кузнецова О. В.	4(66)
Кузько Е. И.	11(41)
Кукина В. А.	2(12)
Кулиев К. А.	3(17)
Кулик О. Г.	2(49)
Купцов А. В.	1, Ч. II(97), 2(5), 7(7)
Курбакова С. Ю.	10(11)
Куропятник И. Н.	1, Ч. II(81)
Кутузов О. И.	3(65)
Кушнер В. С.	5(45)

Л

Лабусов В. А.	1, Ч. II(15, 86, 101, 105, 117, 122, 129, 132), 7(13)
Лавров А. В.	12(48)
Лаптев А. Б.	8(33)
Ларичкин А. Ю.	4(59)
Ластовка А. В.	10(11)
Лаушкин А. В.	9(46)
Левин В. П.	7(44)
Левченко Е. А.	3(59)
Лепендина О. Л.	10(65)
Лившиц А. М.	2(26)
Лимонин М. В.	3(59)
Лисаченко Н. Г.	11(73)
Лисиенко Д. Г.	1, Ч. II(45, 51)
Логинов Ю. Н.	12(57)
Луценко А. Н.	8(33), 9(52)

М

Макарова С. Г.	6(64)
Максимова Л. Н.	4(37)
Максимова О. В.	3(71)
Максимчук И. О.	3(24)
Малков А. В.	12(12)
Мамаева Е. А.	7(18)
Маркочев В. М.	3(47)
Мартиросян М. В.	6(20)
Мартынов П. О.	4(14)
Марунич С. А.	7(27)
Марченков А. Ю.	1, Ч. I(72), 6(57), 7(49), 9(66), 11(58)
Матвиенко Ю. Г.	1, Ч. I(65)
Матюнин В. М.	1, Ч. I(72), 6(57), 7(49), 11(58)
Махиборода А. В.	2(46)
Махутов Н. А.	1, Ч. I(52, 56), 4(47), 9(73), 10(41, 55)
Медведев Н. С.	1, Ч. II(77)
Мельников П. В.	9(9)
Меркулова Ю. И.	8(27)
Мерсон Д. Л.	3(55), 5(62)
Милтон М.	6(63)
Мирзаева Х. А.	12(21)
Мир-Кадырова Е. Я.	11(15)
Митрохин С. В.	10(23)
Митюхляев В. Б.	8(5), 9(5)
Михайленко Е. А.	9(57)
Михлин А. Л.	5(13)

Мишакин В. В.	6(32)
Мовлаев Э. А.	10(23)
Молчан Н. В.	2(42)
Монин Е. А.	4(14), 7(23)
Морозов Е. М.	10(41, 55), 11(78)
Морозова А. А.	1, Ч. II(90)
Москвичев В. В.	10(41, 55)
Мостовой Г. Е.	5(56)
Муравьева И. В.	8(23)
Мурашов В. В.	8(33)

Н

Назаров В. В.	2(66)
Назолин А. Л.	4(49)
Науменко В. В.	6(26)
Неклюдов О. А.	1, Ч. II(129, 138)
Нефедьев С. П.	5(39), 8(53), 11(47)
Нефедьева С. А.	5(39)
Нечелюстов Г. Н.	5(17)
Никитенко О. А.	11(47)
Никуйко Л. А.	2(49)
Новиковский Н. М.	2(46)
Носов Д. П.	4(55)
Ночовная Н. А.	12(48)
Нужный Г. А.	9(52)
Нурпейис Е. Е.	7(18)
Нуштаева Л. Б.	8(15)

О

Обод Ю. А.	4(31)
Овсенко А. Н.	4(55)
Овсянников А. В.	7(62)
Ольков С. А.	10(31)
Орешина А. А.	3(24)
Орлов А. И.	1, Ч. I(78), 3(78), 7(5), 11(66)
Оскотская Э. Р.	5(5)
Османова М. М.	12(21)

П

Павленко А. В.	2(46)
Павлинский Г. В.	7(32)
Павлова Л. А.	1, Ч. I(21)
Пак Ю. С.	7(27)
Панкратов И. А.	7(40)
Панкратов С. В.	1, Ч. II(132)
Партин А. С.	7(58)
Паршина А. Э.	12(12)
Пелевина Н. Г.	1, Ч. II(35)
Пелипасов О. В.	1, Ч. II(108)
Первухин А. Е.	12(57)
Першин А. В.	2(53)
Петров Л. М.	3(5)
Петрова Е. В.	4(21)
Пименова Е. Ю.	8(73)
Пинахин И. А.	3(37)
Пластинин А. Ю.	10(23)
Плихунов В. В.	3(5)
Подгузкова М. В.	2(23)
Подымский А. А.	6(36)
Полуянова Г. И.	2(46)
Пономарёв А. А.	4(55)
Пономарева О. Б.	2(69)
Пономаренко С. А.	4(5)

Постолит А. В. 9(46)
 Потрахов Е. Н. 6(36)
 Потрахов Н. Н. 6(36)
 Прокофьев П. А. 11(41)
 Пупышев А. А. 1, Ч. II(20)
 Путьмаков А. Н. 1, Ч. II(108)
 Пушкарев О. И. 2(49)
 Пьянкова Л. А. 4(37)
 Пэторей С. 6(62)

Р

Раднаева В. Д. 4(44)
 Разномазов В. М. 2(46)
 Разумовский И. А. 1, Ч. I(56)
 Раковская Е. Г. 9(41)
 Растегаев И. А. 5(62)
 Ращенко В. В. 1, Ч. II(127)
 Резниченко Л. А. 2(46)
 Ретивов В. М. 5(13)
 Родченков В. И. 5(13)
 Розенкевич М. Б. 7(27)
 Романенко Д. Н. 11(47)
 Романенко Е. Ф. 11(47)
 Романенко С. В. 4(66)
 Русаков С. Л. 4(14)
 Рыбин Д. С. 11(21)
 Рядчикова Н. А. 1, Ч. II(63)
 Рязанцев В. А. 10(23)

С

Савинов С. С. 1, Ч. II(63)
 Савченко А. Г. 10(23)
 Салахова Р. К. 2(60)
 Салахутдинов Н. Ф. 10(11)
 Самокрутов А. А. 1, Ч. I(48)
 Самохин А. В. 12(34)
 Сандовский В. А. 3(28)
 Сандомирский С. Г. 11(52)
 Сапрыкин А. И. 1, Ч. II(77), 2(5)
 Сарычев Д. А. 2(46)
 Саунина И. В. 5(5)
 Сафронова Н. С. 1, Ч. II(57)
 Свиденко Е. В. 12(38)
 Селеменев В. Ф. 2(18)
 Селюнин Д. О. 1, Ч. II(105, 108)
 Семенов В. Д. 3(5)
 Семенов З. В. 1, Ч. II(117, 129, 138)
 Семенычев В. В. 2(60)
 Серебряный В. Н. 1, Ч. I(43)
 Серегина И. Ф. 1, Ч. I(21), 10(5)
 Сидашенко А. И. 5(27)
 Силибин М. В. 2(34)
 Синайский М. А. 12(34)
 Синицкая А. В. 6(39), 7(32)
 Сиротинкин В. П. 12(34)
 Скибицкий Н. В. 1, Ч. I(87)
 Скобло Т. С. 5(27)
 Слепченко Г. Б. 3(24), 7(18)
 Слизов А. К. 7(49)
 Сметанин К. С. 6(26)
 Смирнова Л. Л. 2(53)
 Созин А. Ю. 8(15)
 Соколов А. К. 11(35)

Соколов В. В. 9(15)
 Соколова С. А. 2(18)
 Солдатов М. А. 7(23)
 Солнышкин А. В. 2(34)
 Сорокина И. Д. 10(70)
 Сорочкина Т. Г. 8(15)
 Спрыгин Г. С. 3(5)
 Стасенко Н. А. 11(58)
 Степанкин И. Н. 7(40)
 Степанова Т. В. 4(66)
 Степановских В. В. 1, Ч. II(70)
 Сторожено П. А. 4(14), 7(23)
 Сторчак М. Г. 5(45)
 Сугаров Х. Р. 3(37)
 Сугатов Н. Н. 9(46)
 Сугирбеков Б. А. 3(47)
 Сукнёв С. В. 12(52)
 Суслин М. А. 3(41)
 Сызранцев В. Н. 5(50)
 Сызранцева К. В. 5(50)
 Сыса А. В. 2(34)
 Сычева Т. С. 10(31)

Т

Таланова В. Н. 10(65)
 Тарелкин С. А. 1, Ч. I(36)
 Татарникова Т. М. 3(65)
 Ташенов А. К. 7(18)
 Темердашев З. А. 8(65)
 Темникова Е. В. 9(22)
 Тепанов А. А. 10(23)
 Терентьев В. Ф. 7(49)
 Терентьев Е. В. 9(66)
 Терентьев С. А. 1, Ч. I(36)
 Терехов В. М. 4(55)
 Тетерук Д. В. 1, Ч. I(36)
 Титаренко В. О. 8(65)
 Титова А. Д. 11(21)
 Тодуа П. А. 8(5), 9(5)
 Толмачёва О. В. 4(26)
 Толчеев В. О. 5(72)
 Томилина Е. А. 2(12)
 Троицкий Д. Ю. 1, Ч. II(77)
 Трубицына Т. А. 2(38)
 Трунин А. С. 10(35)
 Тюрин Ю. Г. 8(73)
 Тютин М. Р. 7(44)

У

Урядников А. А. 9(30)

Ф

Фадеева В. П. 10(11)
 Фалалеев А. В. 2(18)
 Федорова Л. П. 1, Ч. II(57)
 Федотов П. С. 1, Ч. II(7)
 Фертиков В. И. 2(42)
 Филиппенко Н. Г. 12(43)
 Филиппов А. М. 4(14)
 Филиппов М. Н. 8(5), 9(5)
 Филичкина В. А. 12(5)

Х

Хазиев А. А. 9(46)
 Халафян А. А. 8(65)
 Харченко М. В. 8(53), 11(47)
 Хасанов М. Н. 9(22)
 Хвостиков В. А. 1, Ч. I(13)
 Химюк Я. Я. 3(5)
 Ходунаев А. Ю. 6(39), 7(32)
 Хохлов А. И. 2(56)

Ц

Цветков Ю. Н. 7(54)
 Цыганкова Л. Е. 2(31)
 Цыганкова Л. Е. 9(30)
 Цюрупа М. П. 1, Ч. I(21)

Ч

Черевко А. С. 1, Ч. II(90)
 Черная Л. А. 5(50)
 Черниговский В. А. 3(37)
 Черникова И. И. 2(12), 4(26)
 Чернов К. Н. 1, Ч. II(108)
 Чернова О. Ю. 8(15)
 Чижов П. С. 12(5)
 Чумакова Н. Л. 8(10)
 Чхетиани П. Д. 8(56)

Ш

Шабанова Е. В. 1, Ч. II(38, 101)
 Шавекин А. С. 1, Ч. II(97)
 Шагиев И. И. 10(70)
 Шамрай В. Ф. 12(34)
 Шаповалов А. Н. 5(39), 8(53)
 Шараборин Д. К. 7(13)
 Швед А. М. 10(5)
 Шевалдыкин В. Г. 1, Ч. I(48)
 Шелепчиков А. А. 11(15)
 Шель Н. В. 2(31), 9(30)
 Шеховцева Е. В. 6(52)
 Шибалко Г. В. 6(14)
 Шимкин А. А. 4(5), 8(27)
 Шмелева Е. И. 4(66)
 Шохина О. С. 6(64)
 Штукенберг А. Г. 4(37)
 Шулятьева Т. И. 4(14)

Щ

Щербаков Ю. И. 8(56)
 Щетинин И. В. 10(23)
 Щукина Т. И. 3(24)

Э

Эрг Г. В. 1, Ч. II(117)

Ю

Юновидов Д. В. 9(15)
 Юрьев Б. П. 3(33)

Я

Ягмуров М. А. 3(37)
 Ягунова Л. Г. 9(41)
 Якубенко Е. В. 4(26)
 Якурнова Е. Д. 1, Ч. I(21)