

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 12 2018
Том 84

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

Основан в январе 1932 г.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Бокк Д. Н., Лабусов В. А.** Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (обзор). 5
- Гурский В. С., Харитонов Е. Ю.** Проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием. 20
- Барановская В. Б., Медведевских М. Ю.** Валидация методики химического анализа: международные требования 25

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Асадчиков В. Е., Бузмаков А. В., Дьячкова И. Г., Золотов Д. А., Кривоносов Ю. С., Русаков А. А., Чуховский Ф. Н.** Исследование свойств материалов методами абсорбционной и дифракционной рентгеновской микротомографии. 32
- Ким В. А., Якубов Ч. Ф., Щелкунов Е. Б., Самар Е. В.** Исследование адгезионно-активных поверхностных структур в быстрорежущей стали Р6М5 40
- Некучаев В. О., Михеев М. М., Михеев Д. М.** Исследование вязкости аномальных нефтей с помощью ротационного и вибрационного вискозиметров 45

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Гаденин М. М.** Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении 50
- Ерышев В. А.** Методика исследований механических свойств железобетона 61

Обмен опытом

- Максимов А. Б., Шевченко И. П., Ерохина И. С.** Определение составляющих ударной вязкости металла при испытании на ударный изгиб 68

- Указатель статей (по разделам) за 2018 г. 73
- Авторский указатель за 2018 г. 78

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», 2018

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



Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика материалов®” является зарегистрированной торговой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраняются законом.

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,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

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,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

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 20.12.2018

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 чл.-корр. РАН **О. А. ШПИГУН**

Докт. хим. наук **В. Б. БАРАНОВСКАЯ**, докт. техн. наук **Г. И. БЕ-БЕШКО**, чл.-корр. РАН **К. В. ГРИГОРОВИЧ**, канд. хим. наук **В. К. КА-РАНДАШЕВ**, 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 чл.-корр. РАН **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 **А. М. БОЛЬШАКОВ**, 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 чл.-корр. РАН **Д. А. НОВИКОВ**

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

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук **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***

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 12 2018
VOL. 84

Published since 1932

CONTENTS

SUBSTANCES ANALYSIS

- Bock D. N., Labusov V. A.** Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark atomic emission spectrometry (review) 5
- Gursky V. S., Kharitonova E. Yu.** Flow-injection determination of boric acid concentration with conductometric detection 20
- Baranovskaya V. B., Medvedevskikh M. Yu.** Validation of analytical methods — the international objectives 25

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Asadchikov V. E., Buzmakov A. V., Dyachkova I. G., Zolotov D. A., Krivonosov Yu. S., Rusakov A. A., Chukhovskii F. N.** Study of the material properties using a setup for absorption and diffraction X-ray microtomography 32
- Kim V. A., Yakubov Ch. F., Shchelkunov E. B., Samar E. V.** Study of adhesion-active surface structures in P6M5 high-speed steel 40
- Nekuchaev V. O., Mikheev M. M., Mikheev D. M.** Study of the Temperature dependences of abnormal oil viscosity using rotational and vibrational viscometers 45

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Gadenin M. M.** Study of the effect of strain amplitude ratio at two-frequency cyclic loading. 50
- Eryshev V. A.** Methodology of studying the mechanical properties of composite materials (reinforced concrete) 61
- Exchange of Experience
- Maksimov A. B., Shevchenko I. P., Erokhina I. S.** The determination of the components of the toughness of the metal at test for impact strength 68

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materialov".
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.Diagnostics materialov", 2018

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



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

- Article Index for 2018 [in Russian] 73
- Author Index for 2018 [in Russian] 78

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,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (RSA),

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,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

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 20.12.2018
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, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; 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 RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research 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 **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. M. Bolshakov**; 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 RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences 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: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ
АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИСКРОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ (ОБЗОР)**© **Дмитрий Николаевич Бокк^{1,2}, Владимир Александрович Лабусов^{1,2,3}**¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 3 апреля 2018 г. Поступила после доработки 3 апреля 2018 г.
Принята к публикации 25 октября 2018 г.*

Настоящая статья посвящена обзору публикаций по определению неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с регистрацией спектров единичных искр. Основным преимуществом данного метода является высокая экспрессность (~1 мин на измерение), что позволяет использовать его для производственного контроля. Попадание искрового разряда в неметаллическое включение приводит к резкому возрастанию (вспышкам) интенсивности спектральных линий элементов, составляющих включение, поскольку содержание этих элементов в металлической матрице обычно значительно ниже. Распределение интенсивности спектральной линии элемента, полученное по нескольким тысячам спектров, состоит из двух частей: функции Гаусса, соответствующей содержанию элемента в растворенном виде, и асимметричной добавки в области высоких значений интенсивности, обусловленной включениями. Определение включений построено на допущении, что интенсивность линии элемента в спектре искры пропорциональна его содержанию в массе вещества, испаренной искрой. Таким образом, по градуировочной зависимости, построенной с использованием образцов с аттестованным общим содержанием элемента, можно не только определить доли растворенного и нерастворенного элемента, но и размеры отдельных включений. Однако определение этих размеров ограничено диапазоном 1 – 20 мкм. К тому же в настоящее время определению поддаются в основном только включения, содержащие Al. Трудности возникают как с элементами, которые практически не растворяются в сталях (O, Ca, Mg, S), так и с теми, содержание которых в растворенном виде обычно велико (Si, Mn). Пока невозможно также определение карбидных и нитридных включений в сталях по линиям C и N. Снизить пределы обнаружения включений, содержащих Si и, возможно, Mn, позволяет применение спектроскопии с временным разрешением. Использование внутреннего стандарта при определении включений также снижает пределы обнаружения, но может приводить к искажению результатов. Применение твердотельных линейных детекторов излучения вместо фотоумножителей позволило разработать более надежный внутренний стандарт на основе фона в окрестности спектральной линии. Верификация результатов анализа затруднена из-за отсутствия стандартных образцов состава включений. Продолжение исследований позволит расширить номенклатуру определяемых данным методом включений.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; неметаллические включения; анализ сталей и сплавов.

**DETERMINATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN METAL ALLOYS
BY SPARK ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (review)**© **Dmitry N. Bokk^{1,2}, Vladimir A. Labusov^{1,2,3}**¹ Institute of Automation and Electrometry SB RAS, Novosibirsk, Russia; e-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su.² LLC VMK-Optoelektronika, Novosibirsk, Russia.³ Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia.

Received April 3, 2018. Revised April 3, 2018. Accepted October 25, 2018.

A review of publications regarding detection of non-metallic inclusions in metal alloys using optical emission spectrometry with single-spark spectrum registration is presented. The main advantage of the method - an extremely short time of measurement (~ 1 min) - makes it useful for the purposes of direct production control. A spark-induced impact on a non-metallic inclusion results in a sharp increase (flashes) in the intensities of spectral lines of the elements that comprise the inclusion because their content in the metal matrix is usually rather small. The intensity distribution of the spectral line of the element obtained from several thousand of single-spark spectra consists of two parts: i) the Gaussian function corresponding to the content of the element in a dissolved form, and ii) an asymmetric additive in the region of high intensity values attributed to inclusions. Their quantitative determination is based on the assumption that the intensity of the spectral line in the single-spark spectrum is proportional to the content of the element in the matter ablated by the spark. Thus, according to the calibration dependence constructed using samples with a certified total element content, it is possible not only to determine the proportions of the dissolved and undissolved element, but also the dimensions of the individual inclusions. However, determination of the sizes is limited to a range of 1 – 20 μm . Moreover, only Al-containing inclusions can be determined quantitatively nowadays. Difficulties occur both with elements hardly dissolved in steels (O, Ca, Mg, S), and with the elements which exhibit rather high content in the dissolved form (Si, Mn). It is also still impossible to determine carbides and nitrides in steels using C and N lines. The use of time-resolved spectrometry can reduce the detection limits for inclusions containing Si and, possibly, Mn. The use of the internal standard in determination of the inclusions can also lower the detection limits, but may distort the results. Substitution of photomultipliers by solid-state linear radiation detectors provided development of more reliable internal standard, based on the background value in the vicinity of the spectral line. Verification of the results is difficult in the lack of standard samples of composition of the inclusions. Future studies can expand the range of inclusions to be determined by this method.

Keywords: (PDA-AES) atomic-emission spectroscopy; non-metallic inclusions; analysis of steels and alloys.

В настоящее время для обеспечения высокого качества металлического сплава недостаточно контролировать лишь его химический состав. Примесные элементы, такие как углерод, азот, кислород, алюминий и др., образуют различные оксидные, карбидные, нитридные и карбонитридные включения, существенно изменяющие прочностные и пластические свойства металла. Неметаллические включения в сталях и сплавах обычно определяют с помощью трудоемких и времязатратных металлографических или электролитических методов. Однако в последнее время с повышением требований к качеству выпускаемых сплавов возникла необходимость в производственном контроле содержания включений. Это потребовало создания альтернативных более экспрессных методов контроля, таких как газовый фракционный анализ [1] и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с искровым возбуждением и анализом спектров единичных искровых импульсов.

В большинстве применений АЭС с искровым возбуждением для получения аналитического сигнала используется интегральный спектр, в формировании которого участвует много искровых разрядов. Такой спектр является усреднением спектров отдельных разрядов, распределенных по некоторому диаметру на поверхности образца. Это позволяет снизить погрешности и пределы обнаружения при определении элементного состава образца. В то же время при интегрировании теряется информация о локальном составе образца: каждая искра испаряет

небольшой объем вещества, образуя кратер диаметром и глубиной в несколько десятков мкм, испаренное вещество попадает в плазму разряда, в результате чего возникает излучение, спектр которого содержит информацию об элементном составе этого вещества.

Таким образом, регистрация спектров отдельных искровых разрядов позволяет не только получить интегральный спектр (путем сложения спектров отдельных разрядов), но и обнаружить неоднородности элементного состава образца. Плавное изменение среднего уровня интенсивности спектральной линии говорит о некачественной пробоподготовке или неоднородном распределении элемента в металлической матрице; заниженные значения интенсивности линии могут означать присутствие дефектов в образце, каверн и полостей; вспышки интенсивности спектральной линии возникают при попадании искрового разряда в неметаллическое включение (НМВ) — обычно концентрация элемента во включении намного превосходит концентрацию этого же элемента, растворенного в металлической матрице.

Спектрометрия с регистрацией спектров единичных искр позволяет в кратчайший срок получить большой объем информации о содержании неметаллических включений в образце: их количестве, составе и размерах. Несмотря на то что существующие ограничения и недостаточная верификация не позволяют в полной мере использовать возможности данного метода, его успешно применяют для экспрессного определения вклю-

чений, в том числе, в целях производственного контроля. Метод помогает снизить затраты предприятия за счет своевременного обнаружения отклонений от технологических норм, что позволяет внести необходимую корректировку в процессе производства и избежать выпуска бракованных партий. Кроме того, данный метод применяют для изучения влияния различных модификаций оборудования и производственного процесса на содержание неметаллических включений в готовом сплаве, что чаще всего невозможно выполнить другими средствами. Это позволяет оптимизировать производство и точнее контролировать содержание включений в выпускаемых сплавах. Исследования, направленные на верификацию результатов анализа и совершенствование как приборной базы, так и программного обеспечения, в будущем могут существенно расширить область применения спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр.

Настоящая статья посвящена обзору публикаций и систематизации полученной из них информации о разработке и применении метода атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением для определения неметаллических включений.

Первая публикация по анализу распределения импульсов в атомно-эмиссионной спектрометрии (Pulse Distribution Analysis with Optical Emission Spectroscopy — PDA-OES) вышла в 1976 г. [2]. В ней сообщается о применении этого метода для определения растворенного и нерастворенного (т.е. содержащегося в составе НМВ) алюминия. С тех пор метод начали применять при производстве сталей, к которым предъявляются особые требования по чистоте.

В работе [3] описан «метод интегрирования пика» (PIM), который также позволяет разделить концентрацию алюминия на растворенную и нерастворенную части. Искровые разряды попадают в первую очередь в НМВ из-за средоточия линий напряженности электрического поля на границе раздела металл — диэлектрик, поэтому в начале процесса обескисливания интенсивность спектральной линии алюминия повышена. Таким образом, проинтегрировав начало графика зависимости интенсивности спектральной линии от времени отдельно, можно определить концентрацию нерастворенного алюминия.

Толчок к дальнейшему развитию метод получил благодаря работе [4], где приведена подтвержденная экспериментально математическая модель, на основании которой можно не только определять доли растворенного и нерастворенного элемента, но и размеры отдельных НМВ.

Искровую спектрометрию с регистрацией спектров единичных разрядов чаще всего применяют для определения включений в сталях тех марок, к которым предъявляются повышенные требования по чистоте, поэтому в подавляющем большинстве публикаций речь идет именно о сталях. Однако этот метод можно использовать для экспрессного определения неоднородностей и включений в любых металлических сплавах. Так, в работе [5] сообщается об определении включений борида титана в алюминиевых билетах. Кроме того, в рекламном буклете спектрометров ARL серии iSpark [6] приведен целый ряд типов включений — оксидов, шпинелей, карбидов, боридов, нитридов, солей и других соединений, — которые можно определять в алюминии и его сплавах с помощью искровой спектрометрии.

Определение неметаллических включений

Обычно НМВ определяют методом атомно-эмиссионной спектрометрии с помощью вакуумного или газонаполненного спектрометра с системой регистрации интенсивностей спектральных линий на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Поверхность образца шлифуют абразивом или обрабатывают на токарном или фрезерном станке. Спектры возбуждаются искровым разрядом в среде аргона. Образец подвергается воздействию нескольких тысяч искр, регистрируют интенсивность спектральных линий в спектрах отдельных искровых разрядов. Первые несколько сотен спектров отбрасывают во избежание влияния поверхностных загрязнений и процесса обжига на результаты анализа. Данные представляют в виде зависимостей интенсивностей спектральных линий от времени (рис. 1).

Зарегистрированный спектр искрового разряда — это итог сложного процесса, который включает формирование искры (поджиг), за которым следует подача изменяющегося во времени тока разряда, испарение определенной массы вещества пробы, возбуждение и ионизацию этого испаренного вещества, и, наконец, передачу излучения в спектрометр. Помимо концентрации элемента, в испаренной искрой области образца на интенсивность спектральной линии влияет множество факторов, изменения которых носят случайный характер. В работе [4] экспериментально доказано, что распределение интенсивности спектральной линии равномерно растворенного в образце элемента в спектрах отдельных искровых разрядов удовлетворительно аппроксимируется функцией Гаусса. Особый же интерес при анализе спектров отдельных разрядов пред-

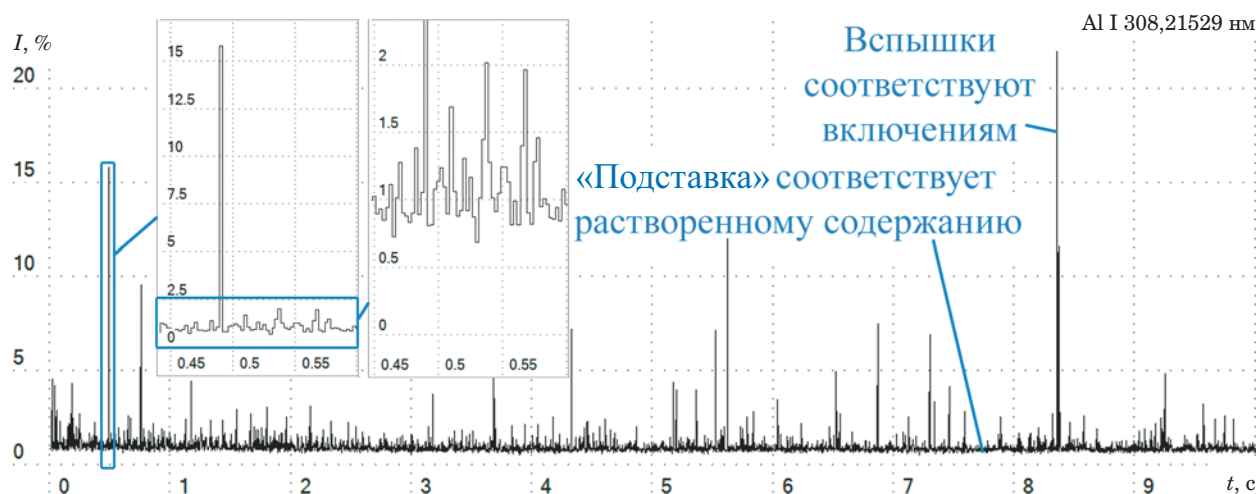


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральной линии алюминия от времени в стандартном образце стали УГ76

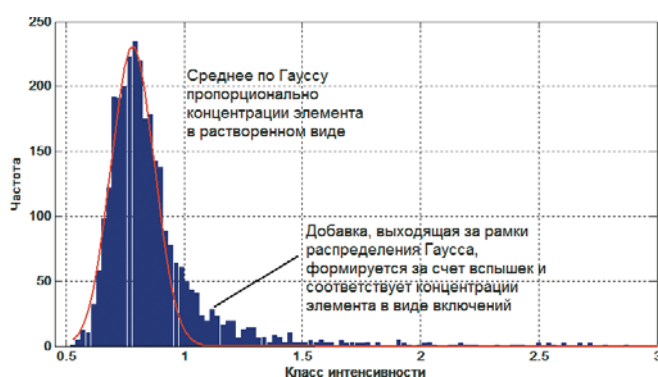


Рис. 2. Гистограмма распределения интенсивности спектральной линии Al в стандартном образце стали УГ76

ставляют именно неоднородности распределения элементов в образце.

Одна из причин неоднородного распределения элементов в образце — НМВ. Обычно элементы, образующие включения, содержатся в образце и в растворенном виде, но концентрация элемента в НМВ намного превосходит концентрацию этого элемента, растворенного в матрице. Поэтому попадание искры во включение приводит к резкому увеличению интенсивности (вспышкам) спектральных линий элементов, входящих в состав этого включения. Например, раскисленные алюминием стали содержат включения оксида алюминия Al_2O_3 , количество и размеры которых влияют на свойства стали. Концентрация алюминия в сталях колеблется от ppm до нескольких процентов, тогда как его концентрация во включении Al_2O_3 составляет 53 %. Чем больше размер включения оксида алюминия, а значит, доля этого включения в массе вещества, испаренного искрой, и чем меньше уровень содержания растворенного алюминия, тем больше различие между средним уровнем интенсивности

его спектральной линии и ее значением во вспышке.

Таким образом, если элемент присутствует в образце как в растворенном виде, так и в составе НМВ, то распределение интенсивности спектральной линии этого элемента состоит из двух частей: интенсивности, соответствующие растворенному содержанию, распределены согласно функции Гаусса, тогда как вспышки, происходящие от НМВ, формируют асимметричную добавку в области высоких значений интенсивности (рис. 2). Аппроксимировав левую часть распределения функцией Гаусса, можно найти статистические характеристики — математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение (СКО), которые будут относиться к содержанию растворенного элемента.

Такое распределение позволяет установить границу, которая с определенной вероятностью отделит вспышки (интенсивность спектральной линии выше границы определения) от интенсивностей, относящихся к содержанию растворенного элемента (значения интенсивности, которые лежат ниже границы определения). Обычно границу определения вспышек I_{thd} вычисляют по формуле [4]:

$$I_{thd} = \overline{I_{sol}} + 3\sigma,$$

где $\overline{I_{sol}}$ — средняя интенсивность без учета вспышек, σ — СКО интенсивностей без учета вспышек.

Определение НМВ опирается на следующие допущения:

интенсивность спектральной линии элемента в спектре отдельного искрового разряда зависит от массы этого элемента, испаренной искрой;

на границе раздела металл — диэлектрик плотность расположения линий напряженности электрического поля возрастает, вследствие чего

центр кратера искры, которая попала во включение, будет находиться на границе раздела включение — матрица;

размеры большинства НМВ много меньше размеров кратера искрового разряда, поэтому при определении отдельных включений полагают, что включение полностью испаряется одним искровым разрядом.

Рассмотрим каждое из этих допущений подробнее.

В АЭС связь интегральной интенсивности спектральной линии элемента I с его концентрацией в образце C описывается уравнением Ломакина – Шайбе:

$$I = aC^b,$$

где a и b — константы.

Интегральный спектр по сути является усреднением множества спектров отдельных разрядов, поэтому логично предположить, что такая связь интенсивности спектральной линии элемента с его концентрацией должна иметь место и в спектрах отдельных искровых разрядов. Концентрация в этом случае будет равна отношению испаренной массы элемента к общей массе вещества пробы, испаренной искрой. Искровой разряд обладает высокой стабильностью и воспроизводимостью, поэтому в первом приближении можно считать, что испаряемая масса вещества не изменяется от разряда к разряду. Тогда интенсивность спектральной линии элемента I_i в спектре i -го отдельного искрового разряда будет зависеть лишь от испаренной этой искрой массы элемента m_i :

$$I_i = am_{sp}^{-b} m_i^b,$$

где m_{sp} — масса вещества, испаряемая одним разрядом.

Эта зависимость позволяет выполнять градуировку для определения НМВ с использованием стандартных образцов, в которых аттестована лишь общая концентрация элементов. Полученная таким образом градуировочная зависимость дает возможность вычислять локальную концентрацию или испаренную отдельным разрядом массу элемента.

Если бы поверхность образца была идеально однородной и на ней отсутствовали бы какие-либо включения, то искры попадали бы в ближайшую к концу противоиэлектрода точку образца. Кратер прожиг был бы очень маленьким — его диаметр не был бы нулевым только потому, что каждая искра испаряет определенное количество вещества с поверхности образца, изменяя таким образом ее рельеф. На практике же диаметр кратера прожиг равен нескольким миллиметрам.

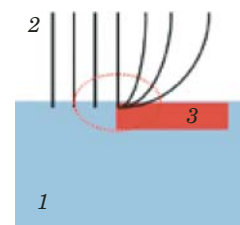


Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля на границе раздела металлической матрицы и не проводящего ток включения: 1 — металлическая матрица образца; 2 — линии напряженности электрического поля; 3 — неметаллическое включение

Одна из причин, по которым искры попадают в точки, удаленные на миллиметры от ближайшей к концу противоиэлектрода, заключается в особой структуре электрического поля. Если на поверхности образца присутствует не проводящее ток включение, то есть и резкая металлическая граница. На этой границе концентрация линий напряженности электрического поля выше, чем на однородных металлических участках образца (рис. 3). Благодаря более высокой концентрации линий напряженности и, как следствие, более сильному электрическому полю искра легче попадает в границу раздела между включением и металлической матрицей [7].

Размеры НМВ зависят от качества сырья, технологического процесса, марки стали и других параметров. Они могут изменяться в широких пределах — от долей до нескольких сотен мкм. В качественных современных сталях размеры большинства включений значительно меньше объема вещества, испаряемого за один искровой разряд. В табл. 1 приведены примеры долей массы и объема включений размерами ~1–10 мкм от массы и объема вещества, испаряемого одной искрой [8].

Отдельную искру невозможно «привязать» к конкретной точке образца, поэтому при определении размеров включений считают, что включение полностью испаряется за одну искру и каждой вспышке спектральной линии соответствует одно включение. Такое допущение возможно, поскольку размеры включений малы относительно

Размеры включений оксида алюминия в веществе массой 64 нг, испаренной одной искрой

Диаметр, мкм	Масса, нг	Доля массы, %	Доля объема, %
0,7	0,00070	0,0011	0,0022
1,4	0,0056	0,0088	0,018
2,8	0,045	0,07	0,14
5,6	0,36	0,56	1,13
11,3	2,8	4,5	9,0

но объема испаряемого искрой вещества, а искры, как описано выше, стремятся попадать в границу раздела металлической и непроводящей фаз. Благодаря этому большинство искр, попавших во включения, действительно испаряет эти включения целиком. Наличие же в образце большого числа крупных включений (которые не испарятся за один искровой разряд) делает определение размеров отдельных включений с помощью АЭС невозможным [7]. Существует также ненулевая вероятность того, что за одну искру испарятся два и более включений [9, 10]. Эта вероятность возрастает с увеличением количества включений на единицу объема образца, и ее необходимо учитывать при определении НМВ.

Определение концентраций растворенного и нерастворенного элемента. Элемент может присутствовать в сплаве одновременно и в растворенном виде, и в составе НМВ. Тогда общую концентрацию элемента можно разделить на две части, которые соответствуют растворенному и нерастворенному (т.е. в составе включений) элементу. Определение этих частей общей концентрации элемента является важной задачей при определении включений.

Как было сказано выше, интенсивности спектральной линии в спектрах единичных искр, которые относятся к содержанию растворенного элемента, распределены по закону Гаусса. Среднее значение (математическое ожидание) этой функции Гаусса и будет соответствовать концентрации растворенного элемента. Для выделения вспышек, соответствующих включениям, большинство исследователей использует итеративный алгоритм, например [8, 9, 11, 12]. На каждой итерации рассчитывают статистические характеристики набора интенсивностей — среднее и СКО. Далее в соответствии с выбранным критерием из набора удаляют вспышки — обычно это значения интенсивности, превышающие среднее значение более чем на три СКО. Затем действия повторяют для уменьшенного в ходе предыдущей итерации набора интенсивностей. Часто бывает достаточно трех-четырех итераций алгоритма [8, 12].

Градуировку проводят с использованием стандартных образцов для интегральной АЭС. Сначала по интегральному спектру определяют общую концентрацию элемента C_{tot} , а его концентрация в растворенном виде C_{sol} определяется произведением общей концентрации на F -фактор — отношение суммы интенсивностей, относящихся к содержанию растворенного элемента, ΣI_{sol} , к сумме всех интенсивностей ΣI_{tot} [9]:

$$F = \Sigma I_{sol} / \Sigma I_{tot}, \quad C_{sol} = F C_{tot}.$$

Концентрация нерастворенного элемента C_{insol} определяется разностью общей концентрации и его концентрации в растворенном виде:

$$C_{insol} = C_{tot} - C_{sol}.$$

В других рассмотренных источниках не приводятся точные указания по определению доли растворенного элемента. Однако разумно предположить, что можно применять коэффициенты градуировочной зависимости, полученной с использованием образцов для интегрального анализа, непосредственно к среднему значению интенсивностей без учета вспышек, полученному в результате работы итеративного алгоритма, которое с поправкой на предел обнаружения включений (вспышек) будет соответствовать содержанию растворенного элемента.

В работе [11] также рекомендуется сначала определять размеры отдельных включений, а затем вычислять долю нерастворенного элемента по его суммарной массе в обнаруженных включениях.

Определение размеров отдельных включений. Подробное описание определения размеров отдельных включений удалось обнаружить лишь в нескольких публикациях — [9] и [11, 12], причем приведенные в них способы несколько различаются.

Как было сказано выше, определение размеров отдельных включений опирается на предположение, что каждой вспышке интенсивности спектральной линии соответствует одно включение, т.е. искра, породившая эту вспышку, испарила только одно включение, и притом полностью. Чтобы определить размер включения, необходимо с помощью градуировочной зависимости поставить в соответствие вспышке интенсивности спектральной линии элемента концентрацию этого элемента в массе вещества, испаренной искрой. Затем на основании априорных сведений об образце и наличия совпадающих по времени вспышек других элементов следует сделать предположение о химическом составе этого включения. Полагая, что растворенный элемент равномерно распределен в объеме образца, можно выделить массу элемента, которая содержалась в НМВ. После этого остается только вычислить размер включения исходя из его предполагаемого химического состава.

В работе [9] определяют концентрацию элемента в массе вещества, испаренной единичной искрой, по следующей формуле:

$$C_{itot} = \frac{I_i C_{sol}}{\bar{I}_{sol}},$$

где $\bar{I}_{sol}$ — средняя интенсивность, соответствующая растворенному содержанию элемента.

Тот же самый шаг в работе [11] выполняют путем применения коэффициентов градуировочной зависимости непосредственно к I_i .

Если объем включения много меньше общего объема вещества, испаренного искрой, то в приближении можно считать, что концентрация нерастворенного элемента в массе, испаренной i -й искрой, равна

$$C_{iinc} = m_{iinc}/m_{sp} \approx C_{itot} - C_{sol},$$

где m_{iinc} — масса элемента, содержащаяся во включении; m_{sp} — масса вещества, испаренная искрой.

Испаряемую искрой массу вещества, усредненную по большому количеству разрядов, можно вычислить путем определения с помощью профилометрии объема кратеров, сформированных несколькими тысячами искр [9]. Тогда, зная C_{iinc} и m_{sp} , можно вычислить массу элемента, содержащуюся в испаренном i -й искрой включении, m_{iinc} . Чтобы вычислить размеры самого включения, необходимо сделать предположение о его химическом составе, опираясь на априорные сведения об образце и принимая во внимание наличие порожденных той же искрой вспышек других элементов. Например, рассмотрим распространенный случай — включение оксида алюминия Al_2O_3 . Попадание искры в такое включение приведет к одновременным вспышкам спектральных линий алюминия и кислорода. Если размеры включения определяют по вспышке спектральной линии алюминия, то масса включения будет равна

$$m_{iAl_2O_3} = \frac{m_{sp} C_{iinc} M_{Al_2O_3}}{M_{2Al}},$$

где C_{iinc} — концентрация элемента во включении, в данном случае — алюминия; $M_{Al_2O_3}$ — молекулярная масса оксида алюминия Al_2O_3 ; M_{2Al} — атомная масса двух атомов алюминия.

Если включение занимает значительную долю в объеме вещества, испаренном искрой, то концентрация растворенного элемента в массе вещества, испаренной i -й искрой, на самом деле будет ниже, чем усредненное по большому количеству искр значение C_{sol} . Поэтому определенная приведенным выше способом масса включения окажется заниженной. Чтобы избежать этого, в работе [9] предложено уточнить массу включения следующим образом. Объем включения, рассчитанный из полученной массы $m_{iAl_2O_3}$, вычитают из общего объема вещества, испаренного искрой. В оставшемся объеме концентрация растворенного алюминия должна быть равна C_{sol} , поскольку мы полагаем, что растворенный алю-

миний равномерно распределен в образце. Отсюда можно рассчитать массу растворенного алюминия, испаренную i -й искрой, а от массы перейти к концентрации растворенного алюминия в этой искре — C_{isol} . Затем нужно повторить расчет, определив концентрацию C_{iinc} с учетом нового значения C_{isol} . Авторы работы [9] используют две итерации этого расчета для определения размера включения.

Зная массу НМВ, можно вычислить его приведенный диаметр, т.е. диаметр сферического включения такой массы:

$$d_{iAl_2O_3} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m_{iAl_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}}},$$

где $\rho_{Al_2O_3}$ — плотность оксида алюминия.

Спектрометрия с искровым возбуждением не позволяет определять геометрические формы включений. Однако большинство мелких включений действительно имеют близкую к сферической форму, поэтому можно использовать приведенный диаметр для описания их размеров.

Полученные таким образом данные обычно представляют в виде гистограмм распределения включений определенного сорта (например, типов включений — оксидов, сульфидов или включений с известным химическим составом — Al_2O_3) по размерам и треугольных диаграмм, которые показывают соотношение количеств обнаруженных включений трех сортов.

Ограничения в определении неметаллических включений

АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров единичных разрядов как метод определения НМВ обладает рядом уникальных преимуществ, таких как высокая экспрессность и большой объем анализируемого за одно измерение материала образца. За эти преимущества приходится платить существенными ограничениями, в частности, отсутствием возможности картирования — определения положения НМВ — и ограниченным диапазоном определяемых размеров включений. Подробное сравнение возможностей АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров единичных разрядов и традиционных методов определения включений можно найти в работе [10].

Минимальный размер обнаружимого включения зависит от чувствительности спектрометра и выбранной спектральной линии, уровня содержания растворенного элемента и энергии искрового разряда. Чем ниже энергия искры, тем меньшее количество вещества пробы она испарит — повышается локальность анализа. Это означает,

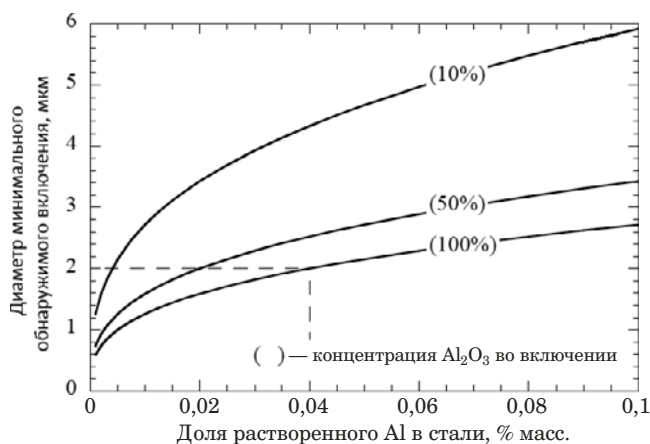


Рис. 4. Зависимость диаметра минимального обнаруживаемого включения от уровня содержания растворенного Al при разных содержаниях Al_2O_3 во включении

что увеличится доля массы включения фиксированного размера в массе вещества, испаренной искрой, — возрастет отношение сигнал/шум регистрируемых вспышек. Однако в то же время снижаются интенсивности спектральных линий в спектрах единичных разрядов и представительность анализа. Часто минимальный размер обнаруживаемого включения составляет 1 – 2 мкм, но это значение может сильно меняться в зависимости от приведенных выше характеристик и условий. В работе [10] приведены результаты теоретической оценки минимального размера обнаруживаемых включений оксида алюминия в зависимости от уровня содержания растворенного алюминия (рис. 4). Эта зависимость изменится при смене приборной базы или режима искрового генератора, но ее характер останется прежним.

Максимальный размер обнаруживаемого включения зависит в первую очередь от энергии искрового разряда. Поскольку искра имеет склонность попадать в границу раздела включение/матрица, для того, чтобы включение полностью испарилось за один разряд, его размер не должен превышать радиус кратера, образующегося на поверхности образца в результате воздействия единичного искрового разряда [7]. Обычно диаметр такого кратера составляет несколько десятков мкм, а максимальный размер обнаруживаемого включения — 10 – 20 мкм. Если же в образце будет присутствовать включение большего размера, оно испарится за два или более искровых разряда, и, соответственно, вспышки от этих разрядов будут интерпретированы как несколько отдельных включений.

Однако в работе [13] сообщается о наличии корреляции между результатами определения макроскопических включений (т.е. включений размером порядка сотен мкм и более) в подшипниковой стали ультразвуковыми методами и ко-

личеством вспышек линии магния, зарегистрированных с использованием атомно-эмиссионного спектрометра. Образцы для обоих методов отбирали из расплава практически одновременно. Наличие такой корреляции объясняется использованием промежуточного ковша, в основе огнеупорного материала которого был магний, а большинство включений представляло собой шпинели, образующиеся в результате реакции расплавленной стали со шлаком в сталеразливочном ковше или с футеровкой. Это позволило определять относительное содержание макровключений по количеству зарегистрированных вспышек линии магния, что было использовано на заводе ABS для оценки влияния различных изменений в производственном процессе на чистоту выпускаемой стали. Таким образом, можно сделать вывод, что знание источников и процессов образования включений позволяет использовать АЭС не только для определения микровключений, но и для оценки загрязненности металла макровключениями.

Еще одно важное ограничение связано с большим количеством включений в образце. С увеличением количества включений возрастает вероятность того, что за один разряд испарится больше одного включения. Это приводит к некоторому завышению размеров обнаруженных включений. Если же количество обнаруженных вспышек превышает половину от общего числа искр, то вероятность испарения нескольких включений за один разряд возрастает настолько, что ею уже нельзя пренебречь [10]. В этом случае результат определения количества включений на единицу объема будет существенно занижен.

Некоторые элементы, в частности O, Ca, Mg и S, обычно либо присутствуют в сталях только в составе включений, либо их содержание в растворенном виде ничтожно мало [11]. Поэтому общая концентрация такого элемента, определенная по интегральному спектру, фактически соответствует его содержанию во включениях. Однако в зависимости интенсивности спектральной линии такого элемента от времени часто наблюдается наличие фонового сигнала, как если бы этот элемент присутствовал и в растворенном виде. Согласно исследованиям [11] причиной такого сигнала является наличие большого количества мелких включений, содержащих рассматриваемый элемент. Каждая искра испаряет несколько подобных включений, за счет чего и формируется фоновый сигнал, обладающий еще и повышенным уровнем шума (СКО). В результате только крупные включения приводят к вспышкам и могут быть количественно охарактеризованы.

Наличие отчетливой, хотя и с большим разбросом, корреляции между площадью, занимаемой сульфидными включениями на шлифе образца, которую определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа, и количеством вспышек спектральной линии серы по результатам искровой спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр установлено в работе [14]. Однако о промышленном использовании искровой спектрометрии для определения сульфидных включений говорить еще рано. Авторы указывают на необходимость продолжения исследования с образцами других марок стали для верификации метода.

Способы улучшения метрологических характеристик определения неметаллических включений

Даже при существующих ограничениях АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров единичных разрядов позволяет получать много информации об образце в очень короткий срок. Потенциал этого способа для определения НМВ не раскрыт до конца, поэтому он продолжает развиваться. В литературе описаны приемы, которые позволяют расширить возможности способа, и направлены они в основном на снижение погрешностей определения и пределов обнаружения НМВ. Ниже приведены некоторые из таких приемов.

Настройка инструментальных параметров. Спектрометры, применяемые в различных приборах для регистрации спектров единичных искр, мало отличаются друг от друга. Это вакуумные или газонаполненные полихроматоры, построенные по схеме Пашена – Рунге [15], с ФЭУ в качестве системы регистрации. Основные приборы и их производители: ARL iSpark (Thermo Scientific) [16], Spectrolab (Spectro) [17], QSG 750 (OBLF) [18], PDA 8000 (Shimadzu) [19].

Искровые генераторы и параметры разряда, напротив, существенно различаются в различных приборах. В докладе [11] можно найти сводную таблицу с диапазонами, в которых изменяются режимы искрового источника и параметры измерения различных приборов. Описания основных режимов искровых генераторов в трех приборах — ARL 4460, QSN 750 и Spectrolab — приведены в работе [20].

Энергия искрового разряда определяет количество испаряемого искрой материала образца и может изменяться в широких пределах — примерно от 0,05 до 0,2 Дж на искру. Часто значение энергии искры неизвестно. Масса испаряемого искрой вещества может изменяться на порядок величины, от 20 до 200 нг, но чаще всего состав-

ляет 50 – 100 нг. С уменьшением массы испаряемого искрой вещества увеличивается отношение сигнал/шум вспышек, порожденных мелкими включениями, но в то же время снижается представительность измерений по спектрам единичных искр и интегральным спектрам, если количество искр в измерении остается прежним. Кроме того, снижается максимальный размер обнаружимого включения, поскольку уменьшается объем искрового кратера, а значит, и максимальный диаметр включения, которое искра способна испарить целиком. Таким образом, энергию искрового разряда и, соответственно, массу вещества, испаряемую искрой, необходимо выбирать исходя из компромисса между нижними пределами обнаружения включений, представительностью и скоростью измерений и максимальным размером обнаружимого включения.

Длительность и зависимость тока от времени — форма искрового разряда — тоже бывает различной. Например, форма разряда может быть треугольной или состоящей из начального, короткого и с высокой амплитудой, искрового пика, за которым следует более продолжительная и слабая по амплитуде дуговая часть. Согласно инструкции [21] такой комбинированный, с искровой и дуговой составляющими, разряд эффективнее доставляет атомарный пар пробы в плазму разряда, что приводит к повышению интенсивностей спектральных линий аналитов при той же массе испаренного искрой вещества.

Частота искровых разрядов обычно лежит в диапазоне 100 – 800 Гц. Частота влияет только на экспрессность анализа, поэтому ее целесообразно повышать. Увеличение частоты ограничено скоростью считывающей электроники и предельной мощностью искрового генератора. При достижении определенной мощности импульсов также начинается процесс переплавления и гомогенизации материала пробы и присутствующих в нем включений, что недопустимо при определении НМВ.

Во избежание влияния поверхностных загрязнений и других факторов на результаты анализа спектры первых нескольких сотен искр, относящиеся к процессу обжига, не участвуют в анализе. Интенсивности спектральных линий некоторых элементов в этих спектрах повышены (например, Al, Ca), тогда как интенсивности линий других элементов (например, Fe, Cr) снижены. Уровни интенсивностей спектральных линий изменяются в процессе обжига, поэтому и СКО интенсивностей спектральных линий на этом промежутке выше. Процесс обжига заканчивается, как только стабилизируются интенсивности спектральных линий. На то, как скоро это произойдет, влияют режим искрового генерато-

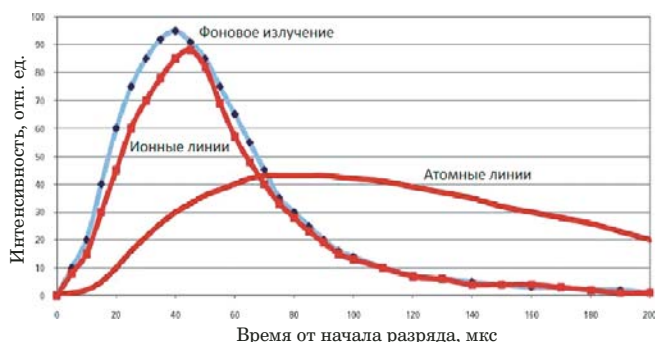


Рис. 5. Изменение интенсивностей фонового излучения, ионных и атомных линий в течение искрового разряда

ра, пробоподготовка и свойства образца (например, теплоемкость, теплопроводность, наличие поверхностных дефектов). Поэтому количество удаляемых из анализа искр различается у разных приборов. Для надежности это количество устанавливают с запасом: оно обычно составляет 400 – 700 искр.

Разные производители используют разное количество искровых разрядов для проведения однократного измерения (одного прожига) — от 700 до 4200. Обычно измерение составляют несколько тысяч искр для того, чтобы обеспечить необходимую статистику. Выбирая этот параметр, необходимо найти компромисс между длительностью измерения и объемом получаемой выборки. Авторы доклада [11] рекомендуют регистрировать за одно измерение спектры как минимум 2000 искр.

Для надежного определения НМВ требуется как минимум пять прожигив на один образец [11]. Однако на такое количество измерений уходит слишком много времени по меркам производственного контроля, поэтому промежуточные образцы обычно прожигают по 2 – 3 раза, а образцы окончательного продукта — 4 – 10 раз.

Пробоподготовка. В целом требования к качеству поверхности образца для определения НМВ не отличаются от норм пробоподготовки для интегральной АЭС. Однако для подготовки поверхности металлической пробы к интегральному АЭС анализу часто используют абразив, что нежелательно при определении включений. Распространенным абразивным материалом является корунд (Al_2O_3). Во многих работах указано, что частицы абразива остаются на поверхности образца и влияют на результаты определения НМВ, порождая паразитные вспышки спектральных линий аналитов, которые определяют как включения. Альтернативой применению абразива является обработка образцов на фрезерном или токарном станке. Этот способ позволяет быстро получать образец с поверхностью необ-

ходимого качества без загрязнения частицами, которые могут привести к паразитным вспышкам спектральных линий аналитов. В работах [11, 12] приведено экспериментальное сравнение обработки образцов с помощью абразива и фрезерования. Эти экспериментальные данные подтверждают приведенные выше тезисы.

Таким образом, для подготовки проб рекомендуется использовать фрезерный или токарный станок. Применение абразива возможно, только если не планируется определять включения, содержащие те же элементы, что и частицы абразива.

Спектрометрия с разрешением по времени. Спектральный фон и ионные спектральные линии, которые накладываются на аналитические атомные, повышают шумы при регистрации аналитического сигнала, поэтому снижение интенсивностей ионных линий и уровня фона приводит к повышению отношения сигнал/шум, а значит, к снижению пределов обнаружения. Одним из способов снижения интенсивностей ионных линий и спектрального фона является применение спектрометрии с разрешением по времени. Ее принцип заключается в следующем. Излучение ионных линий, атомных линий и фона распределено во времени в течение единичного разряда неравномерно (рис. 5 [22]). Максимум излучения ионных линий и фона приходится на начало разряда, тогда как излучение атомных линий распределено во времени более равномерно и может продолжаться даже после прекращения подачи тока (это явление называется послесвечением [22]).

Таким образом, если выбрать определенную задержку между началом разряда и началом регистрации спектра, можно повысить отношение интенсивностей атомных линий к интенсивностям ионных линий и фону. При этом для разных линий, например, дуговой и искровой, оптимальны различные временные интервалы регистрации спектра [23]. Кроме того, есть причины полагать, что атомизация, а значит, и возникновение излучения в случае некоторых типов НМВ могут происходить позднее, чем в случае металлической матрицы [11]. Если это верно, то спектрометрия с разрешением по времени позволяет увеличить отношение сигнал/шум вспышек при определении таких включений. Часто в литературе спектрометрия с разрешением по времени для определения включений упоминается применительно к включениям, содержащим кремний и марганец.

Кремний и марганец являются важными легирующими элементами в сталях, и определение включений, содержащих эти элементы, представляет интерес для металлургов. Обычно реги-

страция вспышек спектральных линий кремния и марганца в стали затруднена из-за высокого уровня и флуктуаций их интенсивностей, относящихся к содержанию растворенного элемента. Для того чтобы повысить отношение сигнал/шум вспышек спектральных линий этих элементов и применяют спектрометрию с разрешением по времени. В литературе можно найти противоречивые сведения относительно эффективности этого подхода. Так, авторам доклада [11] удалось достичь двукратного повышения отношения сигнал/шум вспышек спектральной линии Si за счет применения оптимального времени задержки между началом разряда и началом регистрации спектра. В той же публикации говорится, что применение задержки при регистрации вспышек спектральной линии Mn не приводит к повышению отношения сигнал/шум, поэтому для этого элемента рекомендуется регистрировать излучение, порожденное разрядом, целиком. Но в работе [24], напротив, приведена информация о существенном повышении отношения сигнал/шум регистрируемых вспышек спектральной линии Mn за счет применения спектрометрии с разрешением по времени. Мы полагаем, что в этом вопросе следует больше доверять авторам работы [11], поскольку они использовали для эксперимента прибор Spectrolab M10, который позволяет записывать развертку сигнала полностью, а значит, позволяет для одних и тех же искр получить спектры, зарегистрированные с разной задержкой и без нее.

Применение внутреннего стандарта. В интегральном АЭС анализе применение спектральной линии основы в качестве внутреннего стандарта является общепринятой практикой. При регистрации спектров единичных искровых разрядов все не так однозначно, и внутренний стандарт необходимо применять с осторожностью, чтобы не получить искажение результатов анализа. Чаще всего под внутренним стандартом при определении включений понимают применение в качестве аналитического сигнала последовательности соотношений интенсивностей спектральных линий аналита и основы в спектрах единичных искр. При наличии корреляции между ними деление на соответствующие интенсивности основы приводит к снижению шумов в зависимости аналитического сигнала от времени, а значит, к снижению пределов обнаружения вспышек. Но корреляции между интенсивностями спектральных линий аналита и основы в спектрах единичных искр может и не быть [24], тогда применение внутреннего стандарта не только бессмысленно, но и вредно, поскольку в результате деления интенсивностей спектральной линии аналита на интенсивности линии

основы в отсутствие корреляции между ними шумы увеличиваются. Кроме того, попадание искр в какие-либо дефекты на поверхности образца — например, в каверны или полости, которые могли возникнуть в процессе усадки металла, — является причиной экстремально низких значений интенсивности спектральной линии основы. При делении интенсивностей линии аналита на такие заниженные значения интенсивностей основы возникают ложные вспышки, которые приводят к ошибочному увеличению количества зарегистрированных включений. В докладе [11] предложено исключить из расчета те искры, в спектрах которых интенсивность спектральной линии основы ниже определенной границы (обычно эту границу устанавливают на три СКО ниже среднего значения интенсивности). Это позволяет увеличить надежность применения внутреннего стандарта, однако не поможет в случае отсутствия корреляции между интенсивностями линий аналита и основы.

Существует и другой прием, который основан на вычислении массы вещества, испаренной каждой отдельной искрой [11]. В этом случае градуировочные графики строят в виде зависимости интенсивности спектральной линии элемента от его испаренной массы, а не от концентрации. При наличии каналов регистрации и градуировочных графиков для определения всех элементов, содержащихся в образце, такой подход позволяет вычислять вариации испаренной массы от искры к искре и применять эти данные в качестве внутреннего стандарта. Но этот прием не универсален и даже при наличии возможности его применения не всегда дает положительный результат [11].

Применение твердотельных линейных детекторов вместо ФЭУ. В работе [25] показана возможность применения спектрометра на основе линейных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) вместо традиционно используемых ФЭУ для определения включений. Применение линейных ТДИ вместо ФЭУ позволяет определить форму контура спектральной линии и уровень фона в ее окрестности в спектре каждого искрового разряда. Эти преимущества можно использовать для расширения возможностей определения включений с помощью спектрометрии с искровым возбуждением.

Так, в публикации [26] описаны способы снижения пределов обнаружения НМВ и погрешностей их определения, основанные на использовании повышенной информативности спектров, зарегистрированных с помощью линейных ТДИ. Среди прочего, в статье предложен способ применения фона в окрестности спектральной линии в качестве внутреннего стандарта, который

исключает возможность возникновения ложных всплесков и при этом позволяет использовать все спектры последовательности в измерении (отсутствует необходимость исключать из расчета спектры с низкой интенсивностью линий основы).

Статистические методы. Наличие мелких включений, размеры которых не превышают размера минимально обнаружимого включения, приводят к отклонению распределения интенсивностей спектральной линии от функции Гаусса. Из-за большого числа таких включений может образоваться дополнительный максимум левее границы определения всплесков; медиана распределения может сместиться вправо, что приведет к завышению определяемого значения доли растворенного элемента. С другой стороны, согласно законам статистики существует ненулевая вероятность того, что всплеска интенсивности спектральной линии возникнет в отсутствие НМВ. Поэтому поиск способов более надежного выделения всплесков является одним из возможных подходов к решению задачи снижения пределов обнаружения и погрешностей определения включений.

В работе [20] была предпринята попытка аппроксимировать распределение интенсивности спектральной линии элемента, который содержится в образце как в растворенном виде, так и в составе включений, с помощью суммы двух функций Гаусса, одна из которых соответствует содержанию растворенного, а другая — нерастворенного элемента. Однако такая аппроксимация часто приводит к ошибкам и содержит слишком много параметров (по три на каждую функцию Гаусса: среднее, СКО и масштабирующий коэффициент). Поэтому в той же статье рассмотрен вариант аппроксимации с использованием логнормальной функции. Авторами была получена зависимость коэффициента, рассчитанного на основе второй производной логнормальной функции, от концентрации включений оксида алюминия в синтетических образцах, созданных путем порошковой металлургии.

В публикации [27] рассмотрены некоторые способы вычисления границы определения всплесков (метод Оцу, тест Налимова). Однако авторы пришли к выводу, что наиболее распространенный метод вычисления границы определения всплесков по сумме среднего значения и трех СКО является и наиболее адекватным.

Распределение интенсивностей спектральной линии, относящихся к содержанию растворенного элемента, не всегда корректно описывается функцией Гаусса. Особенно это касается измерений с использованием спектроскопии с разрешением по времени и задержкой регистрации относительно начала искрового разряда. Это обуслов-

лено эффектом «джиттера»: флуктуациями времени задержки начала регистрации относительно начала разряда. В таком случае применение обычной модели может привести к выделению ложных всплесков или, наоборот, к тому, что часть всплесков перестанет определяться. Для решения этой проблемы в докладе [11] предложено использовать более сложные функции и комбинации этих функций для аппроксимации распределения интенсивностей спектральной линии. Границу определения всплесков тогда выбирают в соответствии с выбранной аппроксимирующей функцией так, чтобы вероятность появления интенсивностей, принадлежащих распределению, за этой границей имела определенное значение — обычно 0,003, что соответствует трем СКО от среднего в случае гауссова распределения.

Автоматизация анализа неметаллических включений

Химический состав НМВ сильно меняется в зависимости от технологического процесса и марки сплава. Поэтому обычно для того, чтобы установить химический состав обнаруженных НМВ, недостаточно просто найти и сопоставить совпадения всплесков спектральных линий разных элементов — необходимо также иметь априорные сведения о химическом составе присутствующих в образце НМВ, на основании которых специалист может отнести обнаруженное включение к тому или иному типу. Однако существуют работы, которые направлены на автоматизацию процесса определения химического состава НМВ.

Для решения такой задачи применяют сложные математические методы обработки сигналов. В работе [8] предложено применять многофакторный анализ (Multivariate analysis). Он позволяет выделить группы включений, которым затем можно, опираясь на априорные сведения об образце, поставить в соответствие определенный химический состав. С помощью этого метода нельзя полностью автоматизировать процесс определения химического состава включений, однако в результате его применения можно выделить группы включений, обладающих подобным химическим составом. Автоматизация же может быть осуществлена путем комбинации этого метода с алгоритмами, основанными на «обучении» с применением накопленной статистики о содержании включений в различных образцах.

В докладе [11] описано применение метода нечеткой кластеризации *C*-средних (Fuzzy *C*-means Clustering) и самоорганизующейся карты Кохонена (Self-organizing map) для распределения обнаруженных включений по типам. Упомянуты также другие виды алгоритмов для кла-

стеризации и нейронных сетей. Полная автоматизации процесса определения химического состава включений не была достигнута в результате этой работы из-за недостаточного количества охарактеризованных традиционными методами образцов.

Верификация результатов определения неметаллических включений

В настоящее время не существует стандартных образцов состава НМВ. Это связано со сложностью контроля и определения их содержания в выпускаемых сплавах. Тем не менее работы по созданию таких образцов проводятся [28, 11].

По этой причине для верификации результатов анализа используют образцы, охарактеризованные по содержанию НМВ с помощью традиционных методов. Во многих источниках [4, 10 – 12, 29] сообщается о совпадении результатов определения концентрации нерастворенного алюминия, полученных с использованием искровой спектрометрии и травления кислотой или электролитического осаждения с последующим анализом нерастворенных частиц, а также при исследовании шлифов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Кроме того, можно рассчитать концентрацию кислорода в образце, определив содержание оксидных включений, поскольку кислород в растворенном виде почти не содержится в сталях. Например, в раскисленных алюминием сталях кислород можно определять по включениям, содержащим алюминий, — Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ и др. Для этого необходимо определить химические формулы обнаруженных включений, что можно сделать по корреляции вспышек линий элементов, входящих в состав этих включений. Во многих работах показано, что значения найденных таким образом концентраций кислорода соответствуют полученным с помощью традиционного метода высокотемпературной экстракции [11, 30 – 33].

Что касается других элементов, несмотря на наличие корреляции с результатами традиционных методов, получение абсолютных значений концентрации нерастворенного элемента пока невозможно [11]. В случае Ca и S это объясняется наличием большого количества мелких включений, вспышки от которых сливаются с фоновым сигналом, а Mn и Si, наоборот, в большом количестве содержатся в растворенном виде, из-за чего выделение вспышек из фонового сигнала также затруднено. В результате полученные значения концентрации этих элементов в нерастворенном виде оказываются занижены. Определение

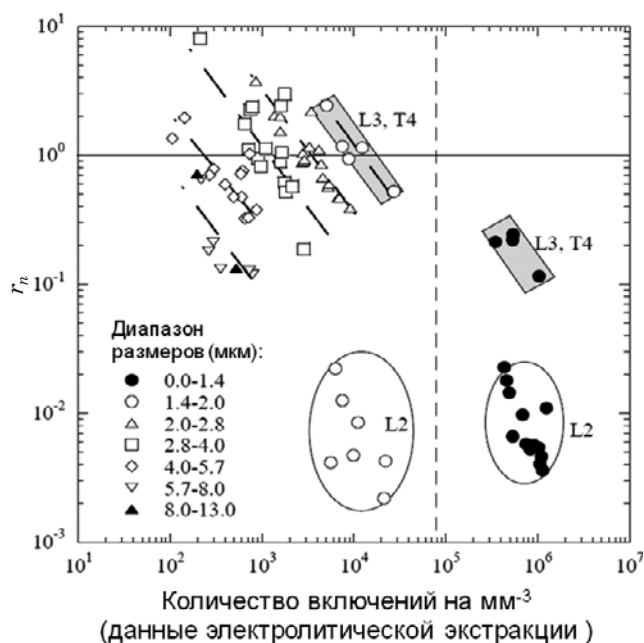


Рис. 6. Результаты определения количества включений на единицу объема, полученные с помощью электролитической экстракции и спектрометрии с искровым возбуждением [10] (r_n — соотношение количеств включений на мм^3 , определенных методом АЭС с регистрацией спектров единичных искр и с помощью электролитической экстракции)

нитридов и карбидов в сталях в настоящее время невозможно [11].

Сравнение результатов определения включений с данными традиционных металлографических методов затруднено еще и тем, что эти методы, в том числе, и наиболее распространенное исследование шлифов с помощью сканирующего электронного микроскопа с микрозондом, предоставляют данные о площади, занимаемой включениями на плоском срезе образца. Спектрометрия с искровым возбуждением дает информацию об объеме включений — ведь каждый искровой разряд испаряет определенный объем вещества с поверхности пробы, и кратер, образованный разрядом, имеет глубину (10 – 20 мкм), сравнимую с его диаметром. В случае искровой спектрометрии включение с высокой вероятностью испаряется целиком, тогда как вероятность того, что плоскость шлифа разрежет глобулярное включение точно по центру, крайне мала. Пересчет количества включений на единицу площади в их количество на единицу объема или доли площади, занимаемой включениями, в объемную долю является нетривиальной задачей. Этому вопросу посвящен ряд отдельных публикаций, например, [34 – 38]. При этом невозможно однозначно восстановить объемные характеристики содержания включений из плоскостных — это можно сделать лишь с определенной степенью достоверности.

Чтобы преодолеть эту сложность, в работе [10] для оценки содержания включений в образцах использовали электролитическое травление с последующим анализом осажденных частиц (включений). Результаты показали, что спектрометрия с искровым возбуждением позволяет при условии набора статистики из 4 – 10 измерений (прожигов) с достаточной точностью определять количество включений в единице объема образца в диапазоне размеров этих включений, определяемом верхним и нижним пределами обнаружения (рис. 6). Из приведенного графика видно, что количество включений размером более 2 мкм (нижний предел обнаружения), определенное с помощью искровой спектрометрии, несмотря на существенный разброс значений единичных измерений, в среднем соответствует количеству включений, найденному с помощью электролитической экстракции.

Использование лазерно-искрового возбуждения спектров эмиссии

Ряд публикаций [28, 39 – 43] посвящен применению для определения включений лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии. Принцип определения включений в этом случае тот же, однако использование лазерной искры обладает своими особенностями. К достоинствам лазерного источника возбуждения относятся возможность картирования поверхности образца, высокая локальность анализа, стабильное положение источника излучения (в отличие от электрических искр, которые перемещаются по поверхности образца в пределах определенного диаметра ~5 – 6 мм). Недостатки по сравнению с электрической искрой следующие: примерно в 10 раз более низкая скорость выполнения анализа; низкая репрезентативность как следствие высокой локальности (один лазерный импульс испаряет 1 – 5 нг вещества пробы, тогда как электрическая искра — 50 – 100 нг); глубина кратера от лазерной искры составляет всего 1 – 2 мкм, поэтому анализ дает информацию о распределении включений на поверхности, а не в объеме образца; из-за малого объема испаряемого вещества и случайного относительно расположения включений выбора точек попадания импульсов (в отличие от электрической искры, которая попадает в границу раздела металлической матрицы и НМВ) вероятность того, что включение испарится целиком за один импульс, очень мала, поэтому определение размеров отдельных включений затруднено. Применение лазерно-искровой спектрометрии для определения НМВ менее распространено, чем более традиционной спектрометрии с возбуждением спектров электрической искрой. Тем не менее благодаря своим преимуществам, в осо-

бенности возможности картирования, этот способ тоже интенсивно развивается в настоящее время.

Таким образом, как можно видеть из проведенного обзора, в настоящее время метод атомно-эмиссионной спектрометрии с регистрацией спектров единичных искр для определения неметаллических включений в металлических сплавах развит настолько, что позволяет достаточно надежно определять доли растворенного и нерастворенного Al, а также получать распределение содержащих его включений по размерам. При этом метод ограничивает эти размеры диапазоном 1 – 20 мкм. Пределы обнаружения включений можно снизить за счет применения внутреннего стандарта, использования твердотельных линейных детекторов и за счет спектрометрии с временным разрешением. Элементы, которые не растворяются в сталях, такие как O, Ca, Mg и S, склонны формировать большое количество мелких включений, которые создают видимость наличия элемента в растворенном виде и мешают определению включений по линиям этих элементов. Определение карбидных и нитридных включений в сталях по линиям C и N также пока невозможно. Расширение номенклатуры определяемых данным методом включений требует дальнейших исследований. Ситуация осложняется отсутствием стандартных образцов состава неметаллических включений. Работы по их созданию проводятся, но пока не увенчались успехом.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Grigorovich K. V. New Possibilities of Modern Methods for Determination of Gas-forming Impurities in Metals / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 1. Part II. P. 23 – 34 [in Russian].
2. Imamura N. PITCON 76, Abstract Proceedings, paper 42, 1976.
3. Slickers K., Gruber J. Spectrometric Determination of Metallic and Non-Metallic Element Amounts in Steel / *Stahl Eisen.* 1984. Vol. 104. N 6. P. 293 – 298.
4. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.* 1998. Vol. 53. N 1. P. 49 – 62.
5. Rosefort M. et al. Determination of TiB~ 2 Inclusions in Al-Billets by Single Spark Emission Spectrometry / *Light Metals-Warrendale-Proceedings.* — TMS. 2008. Vol. 2008. P. 709.
6. Böhlen J. M. Ultra-fast analysis of micro inclusions in aluminum and its alloys with Thermo Scientific ARL iSpark Metal Analyzers — Standard Inclusion Analysis. Application Note 41248. https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/OE-AN41248-AluminumSpark-DAT_Al_Standard-0713.pdf (accessed 23.03.18).
7. SPECTRO FOCUS Detection and Analysis of Inclusions Using SPECTROLAB's Single Spark Evaluation Technology. Spectrolab whitepapers. <http://www.spectro.com/products/optical-emission-spectroscopy/spectrolab-metal-analysis> (accessed 23.03.18).
8. Bengston A., Didriksson R., Sedlakova M. Development of MVA techniques for quantitative determination of non-metallic inclusions in steels by OES/ PDA [C] / *Proc. of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries,* 2006. P. 213 – 218.

9. **Pande M. M. et al.** Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis-optical emission spectroscopy technique / *ISIJ International*. 2011. Vol. 51. N 11. P. 1778 – 1787.
10. **Janis D.** A Study of Different Methods for Inclusion Characterization towards On-line use during Steelmaking: PhD Thesis. — Royal Institute of Technology, 2015.
11. **Bengtson A. et al.** EUR 25153 — Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI). European commission final report. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. — 138 p.
12. **Whiteside I. R. C. et al.** Fast characterisation of steel cleanliness by advanced mathematical analysis of spark and laser source optical emission data / *EUR*. 2006. N 22079.
13. **Krebs B. et al.** Application of the OES-PDA Measurements to Predict the Macro-Cleanliness of Products Coming from Continuous Casting Machine / *Bearing Steel Technologies: Vol. 11, Advances in Steel Technologies for Rolling Bearings*. — ASTM International, 2017. P. 421 – 438.
14. **Mathy H., Tusset V., Lamberigts M.** An evaluation of sulphide inclusion content assessment methods in vacuum-processed steels / 2nd International Congress on the Science & Technology Steelmaking, University of Wales Swansea, UK, 10 – 11 April 2001. P. 374 – 385.
15. **Peisakhson I. V.** Optics of spectral instruments. 2nd Ed. — Leningrad: Mashinostroenie, 1975. — 312 p. [in Russian].
16. **iSpark Spectrometer Description**. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAHGABDFAOOMBCM> (accessed March 26, 18).
17. **Spectrolab Spectrometer Description**. <http://www.spectro.com/products/optical-emission-spectroscopy/spectrolab-metal-analysis> (accessed March 26, 2018).
18. **QSG 750-II. Spectrometer Description**. <https://obl.f.de/en/products/spark-spectrometer/qsg-750-ii> (accessed March 26, 2018).
19. **PDA-8000. Spectrometer Description** / Shimadzu company web-site. <https://www.shimadzu.ru/pda-8000> (accessed March 26, 2018).
20. **Kuss H. M. et al.** Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters / *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. Vol. 374. N 7 – 8. P. 1242 – 1249.
21. **Analysis of Iron and Steel by Optical Emission ARL 4460 Metals analyzer. Application Note 41220**. <http://www.symtek.com/files/editor/files/OE-An%C3%A1lisis%20de%20Hierro%20en%20ARL%204460.pdf> (accessed 27.03.18).
22. **Thomsen V.** Spectrometers for Elemental Spectrochemical Analysis, Part III: Arc/Spark Optical Emission Spectrometers / *Spectroscopy*. 2010. <http://www.spectroscopyonline.com/spectrometers-elemental-spectrochemical-analysis-part-iii-arcs-spark-optical-emission-spectrometers> (accessed 27.03.18).
23. **Böhlen J. M., Yellepeddi R.** Application of Optical Emission Spectrometry for Combined Quantitative Analysis and Ultra-fast Analysis of Non-Metallic Inclusions in Metallurgy / *Lit'e Metallurg.* 2012. N 1. P. 115 – 120 [in Russian].
24. **Bohlen J. M., Vogeli M.** Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES / *Proc. of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries*, 2006. P. 219 – 223.
25. **Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A.** Determination of Non-Metallic Inclusions in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 92 – 97 [in Russian].
26. **Bock D. N., Labusov V. A.** Means to Lower Non-metallic Inclusions Detection Limit during their Determination in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry / *Analit. Kontrol'*. 2016. Vol. 20. N 4. P. 286 – 293 [in Russian].
27. **Ruuska J., Ollila S., Leiviskä K.** The Possibility to Use Optical Emission Spectrometry for Identifying the Amount of Inclusions in Steels / *Materials Science Forum*. — Trans Tech Publications, 2013. Vol. 762. P. 649 – 655.
28. **Boué-Bigne F. et al.** EUR 24190 — Development of inclusion reference materials and simultaneous determination of metals and non-metallic inclusions by rapid LIBS analysis in steel samples. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2010. — 121 p.
29. **Tusset V. et al.** Cleaness assessment of high quality steels produced by RH treatment / *Ironmaking & Steelmaking*. 2003. Vol. 30. N 2. P. 142 – 145.
30. **Reinholdsson F. et al.** A Metallurgical Tool for Rapid Determination of Micro Inclusion Characteristics in Bearing Steel Production / *ISIJ International*. 1997. Vol. 37. N 6. P. 637 – 639.
31. **Meilland R.** Routine optical emission spectrometry methods for rapid assessment of steel cleanliness / *Research short report*, 2006.
32. **Li K., Halász E., Böhlen J. M.** Ultra fast quantitative analysis of non metallic inclusions in steel / *Millenium Steel*. 2011. P. 179 – 182.
33. **Ebri G. et al.** Different steel grades cleanliness evaluation by PDA-OES technique / 21st IAS Steel Conference, Rosario, Santa Fe, Argentina. 2016. P. 371 – 380.
34. **DeHoff R. T., Rhines F. N.** Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: the general cylinder and the ellipsoid / *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1961. Vol. 221. N 5. P. 975 – 982.
35. **Underwood E. E.** / *Quantitative Microscopy* // R. T. DeHoff and F. N. Rhines (eds.). — New York: McGraw-Hill, 1968. P. 149 – 200.
36. **Karlsson L., Sandström R.** Evaluation of three-dimensional size distributions of inclusions / *Metallography*. 1986. Vol. 19. N 2. P. 143 – 176.
37. **Karasev A., Suito H.** Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass Pct Ni-M (M = Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy / *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999. Vol. 30. N 2. P. 259 – 270.
38. **Takahashi J., Suito H.** Evaluation of the accuracy of the three-dimensional size distribution estimated from the Schwartz – Saltykov method / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34. N 1. P. 171 – 181.
39. **Hemmerlin M. et al.** Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis — comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001. Vol. 56. N 6. P. 661 – 669.
40. **Cabalin L. M., Mateo M. P., Laserna J. J.** Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004. Vol. 59. N 4. P. 567 – 575.
41. **Kuss H. M., Mittelstaedt H., Mueller G.** Inclusion mapping and estimation of inclusion contents in ferrous materials by fast scanning laser-induced optical emission spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2005. Vol. 20. N 8. P. 730 – 735.
42. **Boué-Bigne F.** Analysis of oxide inclusions in steel by fast laser-induced breakdown spectroscopy scanning: an approach to quantification / *Appl. Spectrosc.* 2007. Vol. 61. N 3. P. 333 – 337.
43. **Bengtson A.** Laser Induced Breakdown Spectroscopy compared with conventional plasma optical emission techniques for the analysis of metals-A review of applications and analytical performance / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017. Vol. 134. P. 123 – 132.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-20-24

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© Владимир Сергеевич Гурский, Елена Юрьевна Харитоновна

Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова, г. Сосновый Бор, Россия; e-mail: gurskyvs@yandex.ru

Статья поступила 13 февраля 2018 г. Поступила после доработки 6 июня 2018 г. Принята к публикации 10 сентября 2018 г.

Описано проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием в технологических средах первого контура атомных электростанций с водо-водяными энергетическими реакторами. Метод заключается в периодическом дозировании фиксированного объема пробы в поток раствора маннита. В результате образования анионного комплекса борной кислоты с маннитом и эквивалентного количества ионов гидроксония электропроводность раствора резко увеличивается, что и регистрирует кондуктометрический детектор. Гидравлическая и измерительная схемы анализатора реализованы с использованием стандартного ионохроматографического оборудования. Установлено, что в диапазоне концентраций аналита 1 – 16 г/л корректирующие добавки гидроксидов аммония и калия не оказывают мешающего влияния на результаты анализа. Для устранения мешающего влияния корректирующих добавок в области малых концентраций борной кислоты (0,2 – 1,0 г/л) предложено использовать доннановский диализ через катионообменную мембрану. Найдены оптимальные условия проведения анализа, определены метрологические характеристики. При концентрации борной кислоты 0,2 г/л стандартное отклонение не превышает 2 %.

Ключевые слова: проточно-инжекционный анализ; борная кислота; теплоноситель; АЭС.

FLOW-INJECTION DETERMINATION OF BORIC ACID CONCENTRATION WITH CONDUCTOMETRIC DETECTION

© Vladimir S. Gursky, Elena Yu. Kharitonova

Alexandrov Research Institute of Technology, Sosnovy Bor, Russia; e-mail: gurskyvs@yandex.ru

Received February 13, 2018. Revised June 6, 2018. Accepted September 10, 2018.

The flow-injection determination of boric acid with conductometric detection in technological environments of the primary circuit of WWER-type nuclear power plant is described. The method consists in periodical dosing a fixed sample volume into the flow of the mannitol solution. As a result of the formation of an anionic boric acid complex with mannitol and equivalent amount of hydroxonium ions, results in an abrupt increase in the electrical conductivity, which is recorded by a conductometric detector. The hydraulic and measuring circuits of the analyzer are implemented using standard ionochromatographic equipment. It is shown that in the concentration range of the analyte 1 – 16 g/liter, the correcting additives of ammonium and potassium hydroxides do not interfere with the results of the analysis. To eliminate the interfering effect of correcting additives at low concentrations of boric acid (0.2 – 1.0 g/liter) we propose to use a Donnan dialysis through a cation exchange membrane. Optimal conditions of the analysis are specified and the metrological characteristics are determined. At a concentration of boric acid of 0.2 g/liter, the standard deviation does not exceed 2%.

Keywords: flow-injection analysis; boric acid; heat-transfer fluid; coolant; NPP

На атомных электростанциях (АЭС) с водо-водяными энергетическими реакторами (ВВЭР) для мягкого регулирования реактивности реактора в теплоноситель первого контура вводят борную кислоту. Ее концентрация в течение топливной кампании может изменяться в диапазоне от 0,5 до 16,0 г/дм³. В целях уменьшения коррозионной

активности теплоносителя первого контура в качестве нейтрализующего кислотность агента для корректировки значения pH в отечественных реакторах вводят гидроксид калия, содержание которого определяется концентрацией борной кислоты в текущий период эксплуатации реактора и может достигать 30 мг/дм³. Для подавления ра-

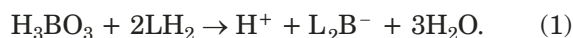
диолиза воды в теплоноситель первого контура на отечественных станциях дополнительно вводят аммиак, концентрацию которого поддерживают на уровне не менее 3 – 5 мг/дм³.

Для определения борной кислоты в период эксплуатации реактора в настоящее время используется методика алкаиметрического титрования в присутствии маннита, в том числе и с потенциометрическим детектированием конечной точки титрования. Помимо необходимости проведения достаточно большого количества манипуляций с радиоактивной пробой, подобную методику крайне сложно реализовать в составе системы автоматизированного химического контроля (АХК), которая предусмотрена в строящихся АЭС нового поколения.

В настоящей работе изучены возможности и выбраны условия определения борной кислоты методом проточно-инжекционного анализа с кондуктометрическим детектированием для использования как в составе лабораторных, так и автоматизированных систем контроля на АЭС.

Оборудование и реактивы. Для реализации схемы анализа использовали элементы ионного хроматографа «Стайер» (ЗАО «Аквилон», Россия): хроматографический насос серии 2, кондуктометрический детектор CD-510, 6-портовый двухходовой кран-дозатор Reodyne 7710. В экспериментах варьировали объем вводимой пробы от 1,0 до 1400 мкл. Длина проточной линии между выходом пробы из крана переключателя и детектором менялась и составляла от 0,2 до 3,5 м. Для сбора и обработки информации, получаемой от кондуктометрического детектора, использовали программное обеспечение «МультиХром». Растворы маннита и борной кислоты готовили из реактивов квалификации хч и деионизованной воды (деионизатор Д-301, ЗАО «Аквилон»).

Обсуждение результатов. Борная кислота является слабой кислотой ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$), в результате чего ее прямое титрование щелочью в обычных условиях невозможно. На практике используют способность борной кислоты образовывать в присутствии полиолов (LH₂ — маннит, сорбит и др.) стабильный анионный комплекс в соответствии со схемой:



Реакция борной кислоты с маннитом в растворах протекает количественно с образованием достаточно сильной кислоты. На этом основан метод алкаиметрического титрования, используемый для определения борной кислоты.

Одним из вариантов детектирования образующихся в результате реакции кислот является метод прямой кондуктометрии. Принципиальная

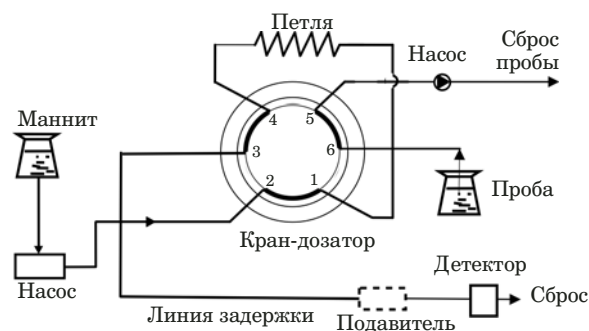


Рис. 1. Гидравлическая схема проточно-инжекционного анализатора

возможность кондуктометрического детектирования в потоке выделяющихся по реакции (1) ионов гидроксония была продемонстрирована в работе [1]. Подобное решение было реализовано для определения микроконцентраций борной кислоты в высокочистых средах электронной промышленности [2, 3]. Учитывая, что на АЭС широко используется ионная хроматография, макет проточно-инжекционного анализатора борной кислоты был изготовлен с использованием стандартных элементов ионного хроматографа (рис. 1). Раствор маннита хроматографическим насосом с постоянной скоростью подавали на кондуктометрический детектор, регистрирующий электропроводность протекающего раствора с использованием программно-аппаратного комплекса «МультиХром». Периодически в поток маннита с помощью хроматографического крана-дозатора вводили фиксированный объем пробы, содержащей борную кислоту. В результате образования анионного комплекса L_2B^- и эквивалентного количества ионов гидроксония электропроводность раствора резко увеличивается, что и регистрирует кондуктометрический детектор. В большинстве случаев организации проточно-инжекционного анализа в поток анализируемой пробы вводят реагент. В данном случае в качестве реагента выступает раствор маннита, в поток которого вводят анализируемую пробу. Поток раствора маннита обеспечивает доставку введенной в него пробы к детектору.

На рис. 2 приведен типичный вид сигналов, регистрируемых кондуктометрическим детектором при введении в поток раствора маннита проб, содержащих борную кислоту. Так, при большом объеме пробы (400 мкл) наблюдается «двойной» пик (см. рис. 1, а), обусловленный протеканием реакции маннита с борной кислотой на границах контакта раствора маннита с пробой. Уменьшение объема (см. рис. 1, б) приводит к исчезновению двойного пика, что свидетельствует о протекании реакции маннита с борной кислотой во всем объеме пробы. Это связано

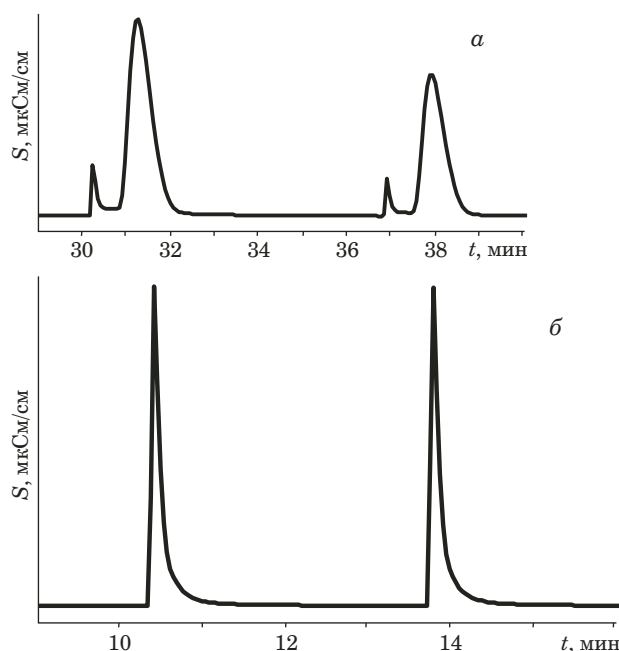


Рис. 2. Вид сигналов, регистрируемых кондуктометрическим детектором при введении в поток раствора маннита проб различного объема, содержащих борную кислоту: *а* — 400 мкл; *б* — 1 мкл

с тем, что взаимодействие маннита с борной кислотой происходит в результате их взаимной диффузии на границах раздела раствор маннита/проба. При использовании для доставки пробы к детектору хроматографического капилляра диаметром 0,5 мм протяженность зоны пробы даже при ее объеме 1 мкл составляет около 12 мм, что в отсутствие перемешивания существенно увеличивает время полного взаимодействия компонентов. Ускорение взаимодействия аналита с раствором маннита может быть обеспечено использованием смесителя потоков, увеличением протяженности или сечения линии задержки (линии между дозирующей петлей и кондуктометрическим детектором). Во всех этих случаях наблюдается уменьшение высот пиков в результате их размывания в смесителе потоков или во время доставки пробы от петли до детектора.

На основании проведенных исследований было установлено, что с учетом требования минимизации объема наносимой радиоактивной пробы приемлемая чувствительность для определения борной кислоты в диапазоне концентраций 0,2 – 16,0 г/дм³, может быть реализована в следующих условиях: концентрация раствора маннита — 0,3 моль/дм³, расход раствора маннита — 1,0 см³/мин, протяженность линии задержки — 50 см (капилляр внутренним диаметром 0,5 мм), объем вводимой пробы — 1,3 мкл. На рис. 3 приведены зависимости высот пиков борной кислоты от ее концентрации при выбранных условиях проведения анализа.

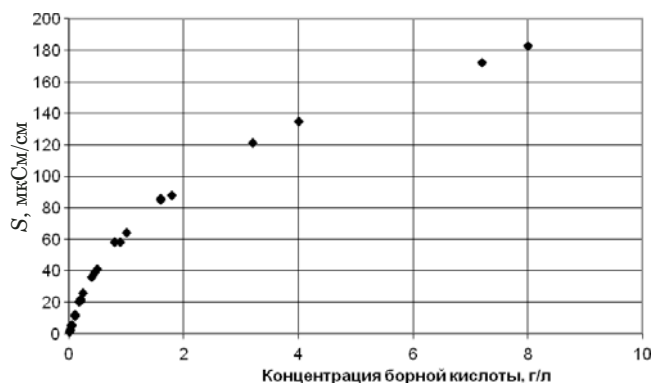


Рис. 3. Зависимость отклика детектора от концентрации борной кислоты

Видно, что зависимость отклика детектора от концентрации борной кислоты в исследованном диапазоне нелинейна. Установлено, что нелинейный характер зависимости аналитического сигнала от концентрации борной кислоты определяется собственными (нелинейными) характеристиками кондуктометрического детектора в области измеряемых значений электропроводности. При проведении экспериментов в настоящей работе использовали возможность программно-аппаратного комплекса «МультиХром» осуществлять обработку данных с применением нелинейной калибровки.

Кроме ионов H^+ , высвобождаемых в поток в результате реакции (1), на величину сигнала детектора могут оказывать влияние ионы калия и аммония, используемые в качестве корректирующих добавок в первом контуре. Для оценки влияния корректирующих добавок на определение борной кислоты были проведены эксперименты с модельными растворами, имитирующими состав теплоносителя первого контура. Для этого в одинаковых условиях были построены концентрационные зависимости отклика детектора для борной кислоты в водном растворе и на фоне 0,165 мг/л NaCl, 28 мг/л КОН и 35 мг/л NH_4OH . Состав фона выбран исходя из допустимых норм ведения водно-химического режима первого контура: содержание хлорид-ионов — не более 0,1 мг/л; суммарное содержание ионов щелочных металлов ($K + Li + Na$) — не более 0,5 ммоль/л, содержание аммиака — от 5 до 100 мг/л. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка, при концентрации борной кислоты менее 1,0 г/л наблюдается существенное влияние корректирующих добавок на величину отклика детектора. При больших концентрациях борной кислоты влияние состава среды становится незначительным.

Традиционный подход к устранению мешающего влияния катионных примесей при про-

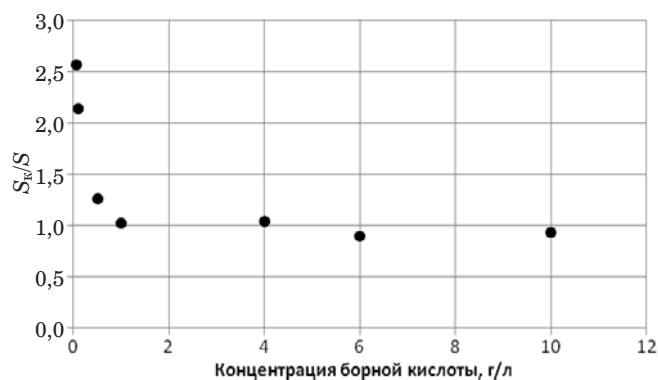


Рис. 4. Зависимость отношения отклика детектора в растворах борной кислоты с корректирующими добавками (S_K) и без добавок (S) от концентрации борной кислоты

точно-инжекционным определении борной кислоты заключается в проведении предварительной пробоподготовки — фильтрации пробы через картридж с катионообменной смолой в H^+ -форме для удаления катионов [4]. В случае анализа радиоактивных проб такой подход имеет существенные недостатки. При проведении лабораторного анализа манипуляции с пробой ведут к увеличению дозовых нагрузок персонала. При работе в режиме on-line возникает необходимость периодической замены картриджей с катионообменной смолой, устанавливаемых перед кондуктометрическим детектором.

Для устранения мешающего влияния катионного состава среды в настоящей работе был использован процесс доннановского диализа — непрерывного ионного обмена в системе раствор аналита/катионообменная мембрана/регенерирующий раствор. В подобных устройствах внутри катионообменного капилляра протекает раствор аналита, а с внешней стороны капилляр контактирует с раствором кислоты — так называемым регенерирующим раствором. В такой системе протекает процесс непрерывного ионного обмена катионов элюата на ионы гидроксония внешнего раствора. Преимущество процесса заключается в возможности его проведения в непрерывном режиме. Для реализации метода использовали устройство подавления АМП-01, описанное в работе [5] и выпускаемое ЗАО «Аквилон» в качестве блока подавления фоновой проводимости элюента при проведении ионохроматографического анионного анализа. Устройство представляет собой капиллярную трубку, выполненную из катионообменного материала, заполненную катионообменной смолой и помещенную в раствор серной кислоты с концентрацией 50 ммоль/л. Это устройство устанавливают в гидравлической линии перед кондуктометрическим детектором. В результате непрерывного ионного обмена в системе анализируемый рас-

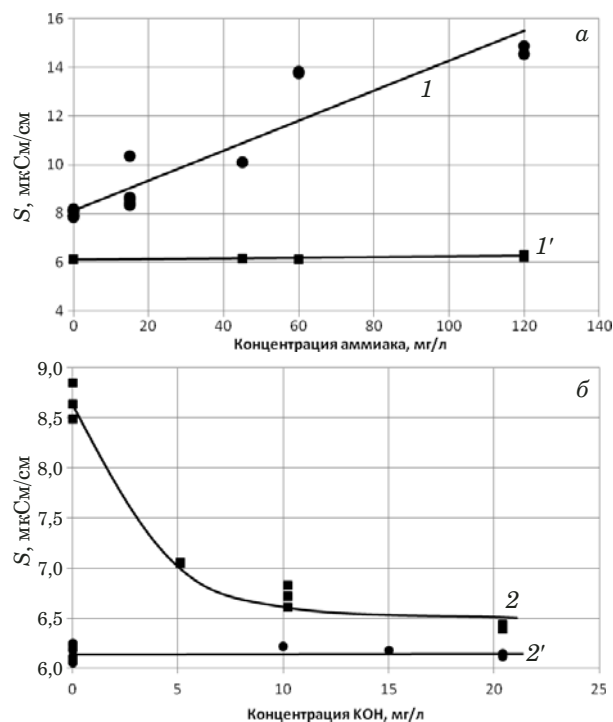


Рис. 5. Зависимость отклика детектора от содержания корректирующих добавок ионов аммония (а) и калия (б) при концентрации борной кислоты 0,200 г/л: кривые 1', 2' — отклик детектора при введении в линию перед детектором системы подавления

твор/мембрана/регенерирующий раствор катионные формы элементов, находящиеся в пробе, обмениваются на эквивалентное количество ионов водорода регенерирующего раствора.

На рис. 5 приведены зависимости высот пиков аналита от содержания в пробе ионов аммония и калия для растворов с концентрацией борной кислоты 0,2 г/дм³.

Видно, что в области малых концентраций борной кислоты с ростом содержания ионов аммония наблюдается увеличение отклика детектора (кривая 1), а рост содержания калия приводит к снижению отклика детектора (кривая 2). Вероятнее всего, это связано с достаточно сложными ионными равновесиями в теплоносителе первого контура [6] из-за больших различий в степени диссоциации корректирующих добавок (гидроксидов калия и аммония). Введение в линию анализа непрерывной системы удаления катионных компонентов устраняет мешающее влияние ионов аммония и калия на определение борной кислоты (кривые 1', 2' соответственно).

Представленные результаты подтверждают, что введение в гидравлическую линию устройства для непрерывного доннановского диализа приводит к полному устранению влияния катионных компонентов, входящих в состав теплоносителя, на кондуктометрическое определение борной кислоты.

Как показали эксперименты, наибольшее влияние корректирующие добавки оказывают на определение борной кислоты на уровне нижней границы ее определяемых концентраций. Статистическая обработка результатов анализа проб с постоянным содержанием борной кислоты 0,200 г/л и изменением количества корректирующих добавок (см. рис. 5) показала, что при включении в гидравлическую линию системы подавления стандартное отклонение не превышает 0,004 г/л.

Для диапазона концентраций борной кислоты 2 – 15 г/л, в котором влияние корректирующих добавок незначимо, получены следующие характеристики погрешности ее определения ($n = 2$; $P = 0,95$): показатель точности — 7 %, показатель повторяемости — 2 %, показатель воспроизводимости — 3 %, предел повторяемости — 5 %.

Таким образом, предложен метод проточно-инжекционного определения борной кислоты в технологических средах АЭС. Достоинством предлагаемого метода является возможность его использования как в лабораторных условиях, так и в автоматизированных системах химического контроля теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР в режиме on-line. При концентрациях борной кислоты в технологических средах менее 1 г/л в гидравлическую линию анализатора следует устанавливать устройство подавления проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крохин О. В., Пирогов А. В., Обрезков О. Н., Шпигун О. А. Проточно-инжекционное определение борной кислоты / Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 5. С. 768 – 770.
2. Sangita D., Kumar B., Malti P. K. Determination of Boron by Flow Injection Analysis Using a Conductivity Detector / Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 2552 – 2553.
3. Ananthanarayanan R., Sahoo P., Murali N. Digital conductometry for determination of boron in light water and heavy water at trace levels. / Indian J. Chem. Technol. 2012. Vol. 19(4). P. 278 – 288.
4. Тяпков В. Ф., Шарафутдинов Р. Б. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС / Вест. Госатомнадзора России. 2003. № 4. С. 8 – 19.
5. Гурский В. С., Воронина Н. В., Тимофеев С. В. Применение капиллярного подавителя в двухколоночной анионной хроматографии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 5. С. 15 – 18.
6. Шарафутдинов Р. Б., Харитонов Н. Л. Расчетная оценка величины удельной электропроводимости охлажденных проб теплоносителя первого контура АЭС с ВВЭР / Ядерная и радиационная безопасность. 2014. № 1(71). С. 1 – 8.
1. Krokhin O. V., Pirogov A. V., Obrezkov O. N., Shpigun O. A. Flow-injection determination of boric acid / Zh. Anal. Khimii. 1992. Vol. 47. N 5. P. 768 – 770 [in Russian].
2. Sangita D., Kumar B., Malti P. K. Determination of Boron by Flow Injection Analysis Using a Conductivity Detector / Anal. Chem. 1999. Vol. 71. P. 2552 – 2553.
3. Ananthanarayanan R., Sahoo P., Murali N. Digital conductometry for determination of boron in light water and heavy water at trace levels. / Indian J. Chem. Technol. 2012. Vol. 19(4). P. 278 – 288.
4. Tyapkov V. F., Sharafutdinov R. B. Current state, main problems and directions of improvement of water-chemical mode of nuclear power plants / Vestn. Gosatomnadz. Rossii. 2003. N 4. P. 8 – 19 [in Russian].
5. Gursky V. S., Voronina N. V., Timofeev S. V. Application of capillary suppressor in a two-column anion chromatography / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 1996. Vol. 62. N 5. P. 15 – 18.
6. Sharafutdinov R. B., Kharitonova N. L. Estimation of specific conductivity of cooled samples of the primary coolant of NPP with WWER / Yadern. Radiats. Bezopasn. 2014. N 1(71). P. 1 – 8 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-25-31

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА: МЕЖДУНАРОДНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ*

© **Василиса Борисовна Барановская**^{1,2},
Мария Юрьевна Медведевских^{2,3}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии наук, Москва, Россия; e-mail: baranovskaya@list.ru

² Ассоциация аналитических центров России «Аналитика», Москва, Россия.

³ Уральский научно-исследовательский институт метрологии, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lab241@uniim.ru

*Статья поступила 19 октября 2018 г. Поступила после доработки 19 октября 2018 г.
Принята к публикации 1 ноября 2018 г.*

Методика химического анализа — важнейшая его составляющая, руководство к действиям аналитика и носитель информации о метрологических характеристиках. Для подтверждения ее параметров и придания легитимности в России традиционно используют процедуру метрологической аттестации в соответствии с ГОСТ 8.563–2009. Валидация методик химического анализа — сравнительно недавно появившееся в России понятие, в связи с чем у многих отечественных специалистов этот термин вызывает недопонимание. Однако на международном уровне он давно принят и активно используется в целях обеспечения качества химического анализа. Европейским сообществом по метрологии в аналитической химии Eurachem разработано Руководство по валидации аналитических методик, опубликовано много статей по этому вопросу. Данная статья посвящена обобщению схожих черт и индивидуальных особенностей процессов аттестации, валидации и верификации методик химического анализа, рассмотрены метрологические характеристики методик. Особое внимание уделено процедуре оценки неопределенности как важнейшему этапу разработки и валидации аналитического метода.

Ключевые слова: методика химического анализа; аттестация; валидация; метрологические характеристики; правильность; прецизионность; точность; обеспечение качества химического анализа.

VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS: THE INTERNATIONAL REQUIREMENTS

© **Vasilisa B. Baranovskaya**^{1,2}, **Mariya Yu. Medvedevskikh**^{2,3}

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: baranovskaya@list.ru

² Association of Analytical Centers of Russia “Analitika”, Moscow, Russia.

³ Ural Scientific Research Institute of Metrology (FSUE “UNIIM”), Yekaterinburg, Russia; e-mail: lab241@uniim.ru

Received October 19, 2018. Revised October 19, 2018. Accepted November 1, 2018.

Analytical method is the most important part of chemical analysis, an action guide for the analyst and carrier of information about the metrological characteristics. To confirm the parameters and legitimize the methodology, Russian specialists traditionally use the procedure of metrological certification in accordance with GOST 8.563-2009. Validation of analytical procedures or analytical methods is a concept recently accepted in Russia and causes confusion in many domestic experts. However, this internationally accepted concept is actively used for long to assure the quality of chemical analysis. The European Community for Metrology in Analytical Chemistry (Eurachem) has developed a guide to validation of analytical methods “The Fitness for Purpose of Analytical Methods”; many articles have been published on this issue. This article is devoted to generalization of the similar features and individual differences in certification, validation and verification of the methods of chemical analysis. Metrological characteristics of the analytical methods are also considered. An emphasis is made on the procedure of estimating the uncertainty as the most important stage in the development and validation of the analytical method.

Keywords: method of chemical analysis; procedure; attestation; validation; metrological characteristics; correctness; precision; accuracy; quality assurance of chemical analysis.

* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 36 «Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», проекта «Развитие фундаментальных основ метрологии количественного химического анализа».

Обеспечение качества испытаний веществ и материалов, в том числе, химического анализа, — актуальная задача для аналитических лабораторий во всем мире. От результатов лабораторных испытаний зависят безопасность и качество жизни людей, производственные процессы, внешний и внутренний товарооборот и многое другое. Доверие к результатам и уровень работы лабораторий определяются наличием квалифицированного персонала, современного оборудования, лабораторной инфраструктуры и методик анализа (измерений, испытаний). Несмотря на сложную внешнеполитическую обстановку, специалисты-аналитики поддерживают тесные связи с коллегами за рубежом, принимают активное участие в работе международных профильных организаций, обмениваются опытом, участвуют в сравнительных экспериментах, внедряют международные документы в практику своей работы.

Ассоциация «Аналитика» с начала своей деятельности находилась в авангарде взаимодействия с зарубежными коллегами. С 2007 г. она является полноправным членом Международной организации по аккредитации лабораторий ИЛАК (ILAC), с 2006 г. — членом Международного сообщества по прослеживаемости в аналитической химии СИТАК (CITAC), с 2009 г. — членом Европейского сообщества по метрологии в аналитической химии Еврахим (Eurachem). И если ИЛАК совместно с международной организацией по стандартизации ИСО сформировали нормативную базу деятельности по аккредитации лабораторий, то Еврахим и СИТАК посредством методических руководств помогают лабораториям реализовать требования по метрологии, организовать лабораторную деятельность, создать систему эффективного обеспечения и управления качеством.

Опора деятельности аналитических лабораторий — это методы и методики анализа, позволяющие при выполнении документированной совокупности операций и правил получить результат анализа с установленными характеристиками точности (для количественного анализа) или достоверностью (в случае определения качественных свойств).

В основе любого метода анализа лежат выбор, исследование и измерение аналитического сигнала, специфичного для каждого конкретного определяемого компонента. На стадии фундаментальных исследований устанавливают соответствие наблюдаемых аналитических сигналов наличию компонентов в объектах анализа. Далее переходят к прикладной стадии — количественному химическому анализу. Для этого необходимо выбрать объект анализа, установить зависимость аналитического сигнала от сопутствующих

компонентов, изучить фоновые сигналы, возможные помехи, выбрать способы градуировки, пробоподготовки и, наконец, с учетом полученной информации разработать и аттестовать методику анализа, которая является главным руководством в процессе выполнения поставленной аналитической задачи.

Современные требования к **содержанию аналитической методики** очень высокие и формализованные. Существуют отечественные и международные стандарты, регламентирующие минимальную информацию, которую должна содержать методика:

- описание объекта анализа;
- показатели качества, подлежащие определению;
- показатели точности результатов анализа;
- приборы и вспомогательное оборудование, реактивы и материалы;
- принцип метода анализа;
- требования к безопасности, охране окружающей среды и квалификации персонала;
- условия анализа;
- информация о пробоотборе;
- детальное описание процедуры анализа, включая пробоподготовку;
- обработка результатов анализа;
- форма представления результатов (протокол испытаний и/или сертификат химического состава);
- контроль точности результатов анализа.

Разработка методики включает как творческую часть, реализуемую посредством фундаментальных и прикладных исследований, так и нормативно регулируемую часть, включающую оценку показателей точности, обеспечение безопасности и оформление методики. Формулирование аналитической задачи, т.е. требований к перечню определяемых компонентов и их содержанию в объектах анализа, осуществляют не аналитики, а технологи, материаловеды, экологи, разработчики и потребители материалов. Разработка таких требований — сложная научно-техническая проблема, требующая значительных затрат и времени. Но без ее решения усилия аналитиков в значительной мере обесцениваются. Поэтому перед разработкой методики анализа аналитик должен детально ознакомиться с результатами исследований, на основании которых были сформулированы требования по химическому составу объекта анализа, и положить эти требования в основу методической разработки.

Если обобщить принципы выбора аналитического метода, то они сводятся к ранжированию методов по точности (от скрининга до первичной референтной методики) и учету совокупности факторов, включающей состав пробы, продолжи-

тельность анализа, доступность оборудования, чувствительность определения примесей, рабочий диапазон, избирательность, метрологические параметры и др. [1].

На стадии исследования аналитических возможностей метода ищут пути получения неискаженного аналитического сигнала. Комплексное исследование этого вопроса включает выбор и разработку способа подготовки проб, изучение формирования оптимального аналитического сигнала и методов его очистки от мешающего воздействия.

Важнейшей частью методики анализа является оценка метрологических характеристик.

Здесь в первую очередь предлагаем обратиться к терминам «*аттестация*» и «*валидация*» методик. Термин «валидация» распространен за рубежом, в нашей же стране он имеет пока ограниченное применение. Связано это с наличием родственного понятия — «аттестация», которое прочно закреплено в нормативных документах по метрологии и превратилось в название процедуры из области законодательной метрологии [2]. *Аттестация* методик измерений — исследование и подтверждение соответствия методик измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям. Процедура аттестации подробно изложена в национальном стандарте ГОСТ 8.563 [3]. Первоисточником появления термина «*валидация аналитических методик*» для лабораторий является ИСО/МЭК 17025 [4]. В п. 5.4.2 этого межгосударственного стандарта версии 2009 г. подчеркнута необходимость демонстрации соответствия методик целевому назначению, а в п. 7.2.2 новой версии стандарта [5] это понятие приведено в явном виде и включает цель, подходы к валидации методик анализа, оцениваемые характеристики методик и информацию, указываемую в свидетельстве о валидации. Подробно процесс валидации приведен в руководстве Еврахим «Валидация аналитических методик» (2-е издание) [6].

Так что такое «валидация» методики анализа? В новой версии национального стандарта ГОСТ Р 52361 2017 г. [7] дано следующее определение: «подтверждение на основе представления объективных свидетельств того, что методика анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля может быть применена для конкретного объекта или группы объектов». Валидация методики представляет собой процесс определения аналитических требований и подтверждения соответствия методики ее целевому назначению. Конечно, в первую очередь это касается методик количественного анализа, но отдельные принципы в руководстве [6], например, по вопросам селективности и пределов обнаруже-

ния, имеют отношение к качественному анализу, т.е. выявлению присутствия одного или нескольких аналитов.

Сопоставляя между собой понятия «аттестация» и «валидация», следует отметить, что по своему целевому назначению они очень близки, но значительно отличаются по содержательному аспекту, в том числе, приведенному в документах.

Некоторым формальным нововведением в работе лаборатории является процедура, называемая «*верификация*» методики. Суть этого процесса заключается в том, что лаборатория может освоить методику, прошедшую валидацию, аттестацию или стандартизацию, но должна подтвердить ее пригодность для достижения собственных аналитических целей. Процедура верификации стандартизованных методик в лаборатории (в соответствии с рекомендациями Р 50.2.060–2008 [8]) осуществляется путем создания необходимых условий в лаборатории для реализации данной методики, контроля выполнения аналитических процедур в полном соответствии с методикой и экспериментальной проверки правильности и прецизионности получаемых результатов. Результаты верификации методики должны быть оформлены документально в виде протокола установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации конкретной методики КХА.

Валидация методики тесно связана с ее разработкой: большинство характеристик методики (селективность, чувствительность, рабочий диапазон, правильность и прецизионность, неопределенность, робастность) оценивают в процессе разработки.

Важнейшим этапом разработки и валидации аналитического метода является *оценка неопределенности*.

В 1993 г. международная организация по стандартизации ИСО в сотрудничестве с МБМВ, МЭК, МФКХ, ИЮПАК, ИЮПАП и МОЗМ опубликовала «Руководство по выражению неопределенности в измерениях» (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), в котором формально установила общие правила для оценивания и выражения неопределенности в широком спектре измерений. Основными постулатами этого документа были раскрытие понятия «неопределенности» и объяснение различия между неопределенностью и погрешностью, а также описание этапов, из которых состоит оценивание неопределенности, — поиск источников неопределенности.

В 1995 г. увидело свет первое издание руководства ЕВРАХИМ «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» (EURACHEM/CITAC Guide «Quantifying



Рис. 1. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» (пер. с англ.)

Uncertainty in Analytical Measurement), сейчас действует уже третье издание данного руководства [9] (рис. 1).

Порядок оценивания неопределенности в соответствии с данным руководством состоит из следующих основных стадий.

Этап 1. Описание измеряемой величины. Следует четко сформулировать измеряемую величину и записать соотношение между ней и входными величинами (например, измеряемыми величинами, константами, значениями эталонов для градуировки и т.д.), от которых она зависит.

Этап 2. Выявление источников неопределенности. Следует составить список источников неопределенности, вносящих вклад в неопределенность параметров в том самом соотношении, которое было установлено на этапе 1. Список может включать и другие источники неопределенности, например, возникающие из химических предположений.

Для удобства выявления источников неопределенности могут быть использованы следующие способы: анализ уравнения измерений, схем «причина – следствие» (рис. 2), рассмотрение методики как последовательности отдельных операций.

Типичные источники неопределенности таковы:

- пробоотбор;
- условия хранения пробы, а также, возможно, продолжительность ее хранения;
- источники, обусловленные применением измерительного и испытательного оборудования (например, точность весов, неопределенность поддержания заданной температуры и т.д.);
- чистота (квалификация) реактивов;
- предполагаемая стехиометрия (возможные побочные реакции или неполнота реакции);
- условия измерений;
- влияние пробы (стабильность, неоднородность, вариации состава и т.д.);
- ошибки вычислений (например, эффекты округления, несовершенства градуировки);
- поправка холостого опыта;
- влияние оператора;
- случайные эффекты.

Случайные эффекты вносят вклад в неопределенность всех аналитических определений. Этот пункт необходимо включать в перечень источников неопределенности в любом случае.

Следует отметить, что приведенные источники неопределенности необязательно являются независимыми.

Этап 3. Количественное выражение составляющих неопределенности. Необходимо оценить значение неопределенности, присущей каждому выявленному потенциальному источнику. Для этого могут быть использованы результаты исследований по валидации методики, данные контроля качества, данные межлабораторных испытаний и т.д.

Этап 4. Вычисление суммарной неопределенности. Информация, полученная на этапе 3, состоит из ряда количественно описанных вкладов в общую неопределенность, связанных либо с отдельными источниками, либо с суммарными эффектами нескольких источников. Эти вклады следует выразить в виде стандартных отклонений и просуммировать для получения суммарной стандартной неопределенности, для получения расширенной неопределенности используют соответствующий коэффициент охвата.

Подходы к валидации

Предложено два основных подхода к валидации: межлабораторное сравнение и исследование в одной лаборатории. Межлабораторным экспериментам посвящено большое количество нормативных документов, основополагающим из которых является стандарт ГОСТ ИСО/МЭК 5725–2002 [10]. При разработке методики, применяемой в широкой области, с возможным переводом ее в ранг «стандартной» проведение межлабораторного исследования является пред-



Рис. 2. Пример схемы «причина – следствие» (схема Исикавы)

почтительным способом валидации. По международным правилам, если методика была валидирована организацией, работающей в соответствии со стандартами ИСО, СЕН или AOAC International, то лаборатории, применяющей данную методику, необходимо лишь верифицировать заявленные характеристики методики, что снижает нагрузку для лабораторий.

Внутрилабораторный подход применяют тогда, когда методика нужна для внутреннего использования и не претендует на статус «стандартной» для применения широким кругом организаций. Вопрос признания валидации данной методики в регулируемой сфере решает, например, регулирующий орган.

Объем валидационного исследования

Международная практика в данном вопросе оставляет прерогативу за лабораторией. Конечно, номенклатура исследуемых характеристик методик может быть регламентирована отраслевыми документами или нормативными актами. Так, к примеру, в фармацевтической отрасли [11] такими характеристиками являются: предел обнаружения; предел количественного определения; селективность (специфичность); рабочий диапазон; правильность; прецизионность.

Тщательное планирование объема валидационного исследования позволяет минимизировать усилия и затраты. Как следует из пункта 5.4.5.3 стандарта ИСО/МЭК 17025 «валидация (оценка пригодности)» — это всегда компромисс между затратами, риском и техническими возможностями».

Характеристики методики

Рассмотрим характеристики методики, которые оцениваются при валидации.

Предел обнаружения — это минимальное содержание искомого компонента, которое можно обнаружить исследуемым методом, т.е. отличить полезный сигнал от фона: $C_{об} = kS_{x,0}$, где $S_{x,0}$ — стандартное отклонение поправки холостого опыта; k — константа, отражающая заданную доверительную вероятность. Оценка предела обнаружения по 3S-критерию означает, что в 99 случаях из 100 измеренный аналитический сигнал действительно соответствует искомому компоненту, а не является ложным, источник которого — фон.

В количественном анализе вместо предела обнаружения часто используют понятие предела определения $C_{оп}$, который соответствует минимальному содержанию искомого компонента (примеси), определяемого с относительным стандартным отклонением, не превышающим величину 33 % отн. Предел определения находят по той же формуле, что и $C_{об}$, но вместо холостого опыта проводят многократный анализ матричного, но не содержащего аналит образца, и полученное стандартное отклонение $S_{вчв}$ используют вместо $S_{x,0}$ в соответствующей формуле.

Следует отметить, что оценку пределов обнаружения и определения не следует проводить автоматически, так как в этом случае необходимы дополнительные исследования, в первую очередь, для корректного проведения холостого опыта (например, учета поверхностных загрязнений образца и содержания внесенных извне загряз-

нений), а также выбора опорного высокочистого вещества или матричного материала, содержащего минимальное количество искомого компонента.

Прецизионность — общее понятие, отражающее близость результатов измерения друг к другу.

Повторяемость отражает изменчивость результатов при проведении измерений одним аналитиком с использованием одного и того же оборудования через короткие промежутки времени и является составной частью понятия прецизионности.

Воспроизводимость — максимальная вариация результатов при проведении экспериментов в разных лабораториях разными аналитиками с использованием разных приборов — является составной частью понятия «прецизионность».

Другим, более сложным для оценки параметром погрешности является *правильность* анализа (смещение) — степень близости полученного результата измерения к принятому опорному значению.

Основные способы оценки правильности: сравнение со стандартным образцом; сравнение с результатами других методов и лабораторий (межметодный и межлабораторный эксперимент); метод «введено – найдено».

Обобщенная характеристика измерения, включающая совместную оценку прецизионности и правильности, называется *точностью*.

В отличие от оценки прецизионности процедура подтверждения правильности специфична для каждого вида анализа и каждого объекта исследований, т.е. не является строго формализованной и требует индивидуального и творческого подхода.

Это положение относится к выбору и изготовлению образцов сравнения, оценке их адекватности исследуемому веществу, выбору методов, лабораторий и процедур для межлабораторных сравнительных испытаний, обработке полученных результатов. Подтверждение правильности анализа является одним из важных направлений при разработке методик анализа.

Селективность аналитической методики — это степень пригодности методики для определения конкретных аналитов в смесях и матрицах без помех от других компонентов, обладающих аналогичными свойствами. В фармацевтической отрасли вместо термина «селективность» применяется термин «специфичность». Это один из тех показателей, которые подразумевают комплекс предварительных исследований, направленных на очистку аналитического сигнала, включая способы химического преобразования пробы —

сорбцию, экстракцию, хроматографическое разделение, концентрирование и т.д.

Рабочий диапазон методики определяет интервал, в котором она позволяет получить результаты с приемлемой неопределенностью. Нижняя граница рабочего диапазона соответствует пределу количественного определения, верхняя граница определяется концентрациями, при которых начинают наблюдаться такие аномалии на градуировочном графике, как, например, плато или насыщение, отклонение от линейности.

Робастность (или устойчивость) аналитической методики — это «мера ее способности сохранять рабочие характеристики при небольших, но неслучайных изменениях параметров при реализации методики». Этапы анализа, недостаточно тщательное выполнение которых может оказать значительное влияние на результат, должны быть идентифицированы, и для оценки робастности рекомендуется провести «тест на устойчивость», в который включены: определение эффекта от каждого изменения условий на результат измерений; ранжирование изменяемых параметров по влиянию на характеристики методики; проверка по статистическим критериям для оценки статистической значимости наблюдаемых эффектов.

Структура валидированной методики мало отличается от аттестованной методики анализа, поэтому не имеет смысла останавливаться на этом подробно.

Данные валидации используют при контроле качества как во внутрилабораторном, так и внешнем режимах. Опубликовано большое количество руководств, монографий и нормативных документов по способам внутрилабораторного контроля. Повторяющийся анализ стабильных рабочих проб, проб с добавками, слепых (шифрованных) и контрольных проб, ведение контрольных карт — самые распространенные способы в аналитических лабораториях. С одной стороны, полученные результаты оценивают путем сопоставления с метрологическими характеристиками, полученными в процессе валидации. С другой стороны, со временем внутрилабораторный контроль качества может способствовать уточнению метрологических параметров методик анализа.

Внешний контроль качества — это участие в межлабораторных сравнительных экспериментах, проверке квалификации, что позволяет оценить и/или подтвердить воспроизводимость методики, выявить систематические погрешности, а также является важным средством мониторинга степени эквивалентности аналитических

результатов как на государственном, так и международном уровнях.

Валидация методик качественного анализа

Качественный анализ требует совершенно иного подхода для описания характеристик методики и интерпретации результатов анализа. Методика качественного анализа фактически дает ответ «да/нет» при заданной критической концентрации аналита. Чтобы охарактеризовать методику качественного анализа, целесообразно использовать методику количественного анализа с метрологическими характеристиками высшего порядка (референтная методика), например, с меньшим пределом обнаружения. Для методик качественного анализа прецизионность невозможно выразить в виде стандартного отклонения или относительного стандартного отклонения, но можно выразить в виде долей истинно- и ложноположительных результатов, а также истинно- и ложноотрицательных. Диагностическая чувствительность — основная характеристика методики качественного анализа, отражающая способность обнаруживать малые количества аналита в пробе и выдавать двоичный ответ типа «да/нет» при заданном уровне вероятности.

Селективность методики качественного анализа — это способность получать результаты, на которые не оказывают влияние матричные эффекты. Чем выше селективность, тем выше надежность идентификации и классификации проб [1].

В заключение отметим, что введение в России нового понятия «валидация» в практику аналитической работы происходит с учетом общего опыта по аттестации методик количественного химического анализа. Основные принципы по разработке методик и оценке метрологических характеристик многим специалистам-аналитикам знакомы, а консенсус в области терминологии позволяет аналитикам во всем мире придерживаться единых подходов к решению актуальных и сложных проблем аналитического контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. И. В. Болдырева. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. — 320 с.
2. Валидация аналитических методик. Неопределенность в аналитических измерениях: руководства для лабораторий / Под ред. Г. Р. Нежиховского, Р. Л. Кадиса / Пер. с англ. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. — 312 с.

3. ГОСТ Р 8.563–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. — М.: Стандартинформ, 2010. — 15 с.
4. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2018. — 27 с.
5. ИСО/МЭК 17025–2017. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий / Пер. ААЦ «Аналитика», 2018. http://aac-analitica.ru/Files/17025-2017/Analitica_001.pdf (дата обращения 19.10.2018).
6. Magnusson B., Örnemark U. (eds). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods — A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd Edition. 2014. <http://www.eurachem.org>.
7. ГОСТ Р 52361–2018. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. — М.: Стандартинформ, 2018. — 11 с.
8. Р 50.2.060–2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям. — М.: Стандартинформ, 2009. — 11 с.
9. Ellison S. L. R., Williams A. (eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd Edition. 2012. <http://www.eurachem.org>.
10. ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
11. ОФС.1.1.0012.15. Валидация аналитических методик. <https://Фармакопея.рф>.

REFERENCES

1. Prichard E., Barwick V. Quality Assurance in Analytical Chemistry. — Wiley, 2007. — 317 p.
2. Validation of analytical methods. Quantifying uncertainty in analytical measurements: Guide for laboratories / G. R. Nezhikhovsky, R. L. Kadis (eds.). — St. Petersburg: Professiya, 2016. — 312 p. [in Russian].
3. State Standard GOST R 8.563–2009. State System for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. — Moscow: Standartinform, 2010. — 15 p. [in Russian].
4. Interstate Standard GOST ISO/IEC 17025–2009. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2018. — 27 p. [in Russian].
5. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — ISO, 2017. — 38 p.
6. Magnusson B., Örnemark U. (eds). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods — A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd Edition. 2014. <http://www.eurachem.org>.
7. State Standard GOST R 52361–2018. Analytical assurance of the sample. Terms and Definitions. — Moscow: Standartinform, 2018. — 11 p. [in Russian].
8. Recommendation for Metrology R 50.2.060–2008. State System for ensuring the uniformity of measurements. Implementation of standardized methods of quantitative chemical analysis in the laboratory. Confirmation of compliance with the established requirements. — Moscow: Standartinform, 2009. — 11 p. [in Russian].
9. Ellison S. L. R., Williams A. (eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd Edition. 2012. <http://www.eurachem.org>.
10. State Standard GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. — Moscow: Standartinform, 2002 [in Russian].
11. Pharmacopoeia clause OFS.1.1.0012.15. Validation of analytical methods. www.pharmacopoeia.ru/ofis-1-1-012-15-validatsiya-analiticheskikh-metodik [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-32-39

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ АБСОРБЦИОННОЙ И ДИФРАКЦИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ*

© **Виктор Евгеньевич Асадчиков, Алексей Владимирович Бузмаков,
Ирина Геннадьевна Дьячкова, Денис Александрович Золотов,
Юрий Станиславович Кривоносов, Андрей Артемьевич Русаков,
Феликс Николаевич Чуховский**

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия; e-mail: asad@crys.ras.ru

*Статья поступила 4 октября 2018 г. Поступила после доработки 21 октября 2018 г.
Принята к публикации 28 октября 2018 г.*

Приведены результаты исследований монокристаллов кремния и желчных камней с помощью лабораторного рентгеновского микротомографа с пространственным разрешением 10 мкм. Методика томографического эксперимента включала использование монохроматического «параллельного пучка» с последующей трехмерной реконструкцией на основе набора двумерных проекций. Томографические измерения проводили в режиме вращения исследуемых образцов вокруг нормали к отражающей плоскости, настроенной по геометрии дифракционного отражения Лауэ, что позволило идентифицировать и исследовать одиночные дислокации в кристаллах совершенного кремния. Моделирование дислокационных петель осуществляли на основе численного решения уравнений Такаги – Топена. Используя микротомографию, *in vitro* исследовали желчные камни человека. Установили, что камни имеют слоистые образования, которые по своему составу могут быть модификациями карбоната кальция. Внутренняя структура камней неоднородна и содержит многочисленные полости и трещины, образованные в процессе их роста. Вместе с тем оценка пористости желчных камней необходима, поскольку последняя может влиять на скорость растворения камня при лечении литолитическими методами. По результатам измерений определяли линейные коэффициенты ослабления рентгеновского излучения холестериновых конкрементов. Хорошее совпадение экспериментально полученных коэффициентов поглощения с расчетом на основе табличных данных для чистого холестерина позволило предположить, что томографический метод можно использовать для прижизненной диагностики желчных камней холестеринового типа.

Ключевые слова: рентгеновская микротомография; томотомография; абсорбционная томография; дифракционные методы; камни желчного пузыря.

X-RAY MICROTOMOGRAPHY SETUP FOR ABSORPTION AND DIFFRACTION TOMOGRAPHY

© **Victor E. Asadchikov, Alexey V. Buzmakov, Irina G. Dyachkova, Denis A. Zolotov,
Yuri S. Krivonosov, Andrey A. Rusakov, Felix N. Chukhovskii**

FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, Russia; e-mail: asad@crys.ras.ru

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Received October 4, 2018. Revised October 21, 2018. Accepted October 28, 2018.

The results of studying silicon single crystals and gallstones on a laboratory X-ray microtomograph with a spatial resolution of 10 μm (developed at the Federal Scientific Research Centre for "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences) are reviewed. The method of tomographic experiment included the use of a monochromatic "parallel beam" with subsequent three-dimensional reconstruction based on a set of two-dimensional projections. Topotomographic measurements were performed in the mode of rotation of the samples under study around the normal to the reflecting plane adjusted to the Laue diffraction reflection geometry, which made it possible to identify and study single dislocations in perfect silicon crystals. Simulation of the dislocation loops was carried out on the basis of numerical solution of the Takagi-Taupin equations. *In-vitro* microtomographic study of human gallstones revealed the layered structure of the gallstones which are close in composition to modifications of calcium carbonate. The internal structure of the stones is heterogeneous and contains numerous cavities and cracks formed upon their growth. At the same time, the evaluation of the porosity of gallstones is necessary, since the latter can affect the rate of stone dissolution in their treatment by litholytic methods. Linear attenuation coefficients of x-ray radiation of cholesterol-type gallstones were calculated from the measurement results. The good agreement of the experimentally obtained results and calculations based on tabular data for pure cholesterol is demonstrated which proved that the tomographic method can be used for *in vivo* diagnosis of cholesterol-type gallstones.

Keywords: x-ray microtomography; topo-tomography; absorption tomography; diffraction methods; gallstones

Рентгеновская томография долгие годы развивалась как метод исследования структуры объекта, основанный на различии коэффициента поглощения рентгеновского излучения в разных частях исследуемого образца. В связи с этим метод получил название абсорбционной рентгеновской томографии. Если разрешение прибора находится на микронном уровне, то используют термин «микротомография». Во всех случаях речь идет о восстановлении трехмерной структуры объекта, полученной на основе сопоставления его двумерных изображений при разных углах поворота. Очевидно, что при такой схеме ось вращения образца может быть выбрана произвольно с учетом лишь линейных размеров объекта.

Однако при исследовании совершенных кристаллов трудно ожидать значительного различия коэффициентов поглощения. В этом случае можно использовать дифракционный контраст, на котором основаны все топографические методы. Если совместить ось вращения исследуемого кристалла с нормалью к отражающим плоскостям, то получим возможность на основе двумерных топограмм составить трехмерное изображение дефектов кристаллической структуры (дифракционная томография или топотомография) [1 – 3].

Микротомографию можно также применять при медицинских исследованиях, например, для анализа конкрементов желчного пузыря (желчных камней) различного состава. Такие исследования важны для развития консервативных методов лечения желчнокаменной болезни (ЖКБ), позволяющих растворять конкременты внутри желчного пузыря, не прибегая к хирургическому вмешательству. К таким методам относятся пероральная литолитическая терапия [4, 5] и контактный химический литолиз [6 – 20]. Отметим,

что данными методами можно успешно растворять только холестериновые камни [21]. В настоящее время ограничение в применении литолитических методов лечения ЖКБ связано с отсутствием достоверной методики прижизненной диагностики холестериновых камней.

Цель работы — топотомографические и томографические исследования единичных дефектов в кристалле кремния и желчных камнях человека с помощью лабораторного рентгеновского микротомографа.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки (рентгеновского микротомографа) со стандартной рентгеновской трубкой с молибденовым анодом (MoK α) (размер фокуса — 0,4 × 12 мм). Прибор дает возможность измерять прошедшее и дифрагированное излучения, что позволяет проводить как томографические (абсорбционный контраст), так и топо-

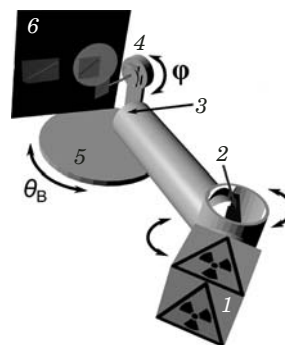


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — рентгеновская трубка; 2 — кристалл-монократор; 3 — трубчатый коллиматор; 4 — кристаллический образец, расположенный на гониометрической головке; 5 — гониометр; 6 — ПЗС-детектор

томографические (дифракционный контраст) исследования.

При топотомографических измерениях исследуемый кристалл крепили на гониометрической головке и юстировали таким образом, чтобы ось вращения гониометра была параллельна выбранному вектору дифракции ($\mathbf{h}$) [2–20]. Это достигалось путем поворота оси в горизонтальной плоскости по отношению к падающему излучению на угол, равный углу Брэгга ($\theta_B = 10,66^\circ$). Угловое перемещение гониометра осуществляли в автоматическом режиме с шагом сканирования $\varphi = 1^\circ$ в диапазоне $0 - 181^\circ$. Излучение регистрировали с помощью ПЗС-детектора прямого счета размером 2048×2048 пикселей (размер одного пикселя 9×9 мкм). Время экспозиции каждой проекции при измерении топограммы (рис. 2) составляло 20 мин.

Микротомограф также можно использовать для томографии биологических объектов в режиме абсорбционного контраста. Для этого исследуемый образец, установленный на гониометре, вращают в горизонтальной плоскости. Сканирование выполняют в диапазоне $0 - 200^\circ$ с шагом

$\varphi = 0,5^\circ$ и временем экспозиции каждой проекции 5 с.

Трехмерное изображение реконструировали по экспериментальным двумерным проекциям с использованием широко применяемого в традиционной рентгеновской абсорбционной томографии модифицированного алгебраического метода SART [22]. При такой реконструкции в случае топотомографии рентгеновские лучи считают параллельными, а ось вращения объекта наклонена к лучу под углом Брэгга (т.е. реальный пучок заменяют на виртуальный, отклоненный от реального на двойной брэгговский угол). Также важно, чтобы поглощение в кристалле μt (μ — линейный коэффициент поглощения, t — толщина кристалла вдоль хода лучей) не превышало 3 (приближение слабого поглощения). Это достигается подбором нужной энергии зондирующего рентгеновского излучения.

В монокристалл бездефектного кремния, вырезанный из слитка, выращенного методом Чохральского в направлении $\langle 111 \rangle$, искусственно вводили одиночные дислокации, для чего кристалл подвергали четырехточечному изгибу вокруг оси $\langle 112 \rangle$ [23]. Условия деформации: постоянная нагрузка — $2 - 10$ кг/мм², температура — $500 - 600$ °C.

Результат восстановления отражательной способности кристалла представлен на рис. 3. Установили, что глубина залегания дефекта составляет 150 мкм, полная длина — ~ 700 , а длина среднего участка в направлении $[0\bar{1}1]$ — ~ 350 мкм. Отметим, что для практических целей (установления пространственного расположения дефектов, их трансформации при различных внешних воздействиях) имеющегося разрешения (около 10 мкм) вполне достаточно [24].

Известно, что дефект, образующий дислокационную полупетлю, состоит из трех линейных участков. В кристалле кремния после четырехто-

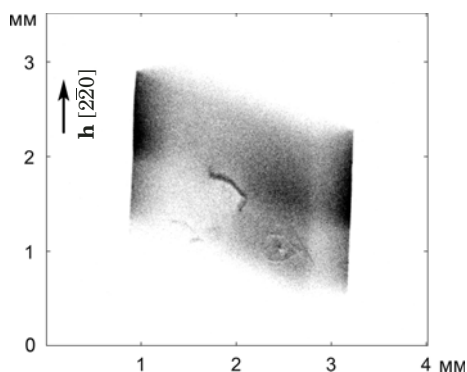


Рис. 2. Проекционная топограмма области кристалла с одиночными дислокациями

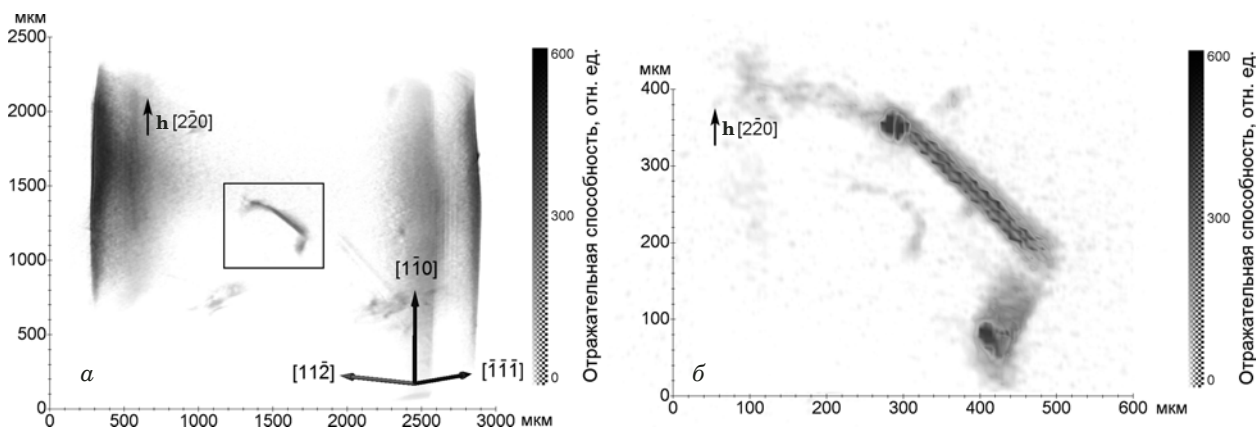


Рис. 3. Результат восстановления отражательной способности кристалла, содержащего одиночные полупетли: а — весь кристалл; б — увеличенный фрагмент

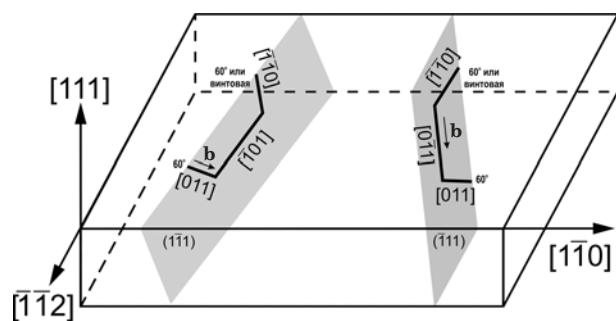


Рис. 4. Схема формирования двух типов дислокационных полупетель в кристалле кремния

чечного изгиба формируются гексагональные полупетли, векторы Бюргерса (**b**) которых могут быть направлены вдоль направлений $[101]$ или $[011]$ [23]. При этом полупетли выходят на поверхность двумя 60-градусными либо 60-градусными и винтовым сегментами (рис. 4).

Вектор Бюргерса введенной дислокационной полупетли определяли с помощью лауэграммы исследуемого кристалла кремния, содержащей несколько дифракционных отражений от разных кристаллографических плоскостей (лауэ-пятна). Обработку полученных лауэ-пятен проводили с помощью программы LauePT [25], которая по заданным параметрам кристалла и эксперимента рассчитывала пространственное расположение возможных дифракционных отражений. Анализируя расчетные данные, определяли плоскость скольжения, в которой залегает дислокационная полупетля, а также направление вектора Бюргерса для ее трех линейных участков (рис. 5).

Кроме того, оказалось, что исследуемый дефект не единственная дислокация, а представляет собой семейство из нескольких близко расположенных друг к другу дислокаций.

На основе численного решения уравнений Такаги – Топена [26] разработали математическую модель формирования наклонных изображений, отвечающих в методе рентгеновской томотографии вращению образца вокруг вектора дифракции **h**. По экспериментальным данным рассчитывали отдельные прямолинейные участки дислокационной полупетли с пространственным разрешением 10 мкм (рис. 6). Видно, что экспериментальное и расчетное изображения хорошо согласуются друг с другом.

Далее исследовали биологические объекты — камни (конкременты) желчного пузыря человека, полученные при хирургическом лечении ЖКБ. В процессе предварительной подготовки часть образцов промывали и просушивали, некоторые хранились в желчи до начала эксперимента. Также делали томографию желчи и чистой воды. Для камней, у которых восстановленные значе-

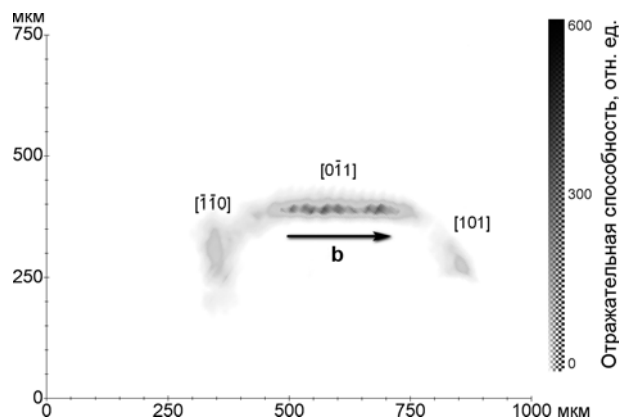


Рис. 5. Сечение плоскости скольжения $(\bar{1}11)$, в которой расположен дефект

ния коэффициентов поглощения слабо менялись в пределах объема образца, рассчитывали усредненный по объему коэффициент поглощения μ_a . Для образцов, на томограммах которых фиксировали слоистые образования с высокой рентгенооптической плотностью, коэффициенты поглощения рассчитывали отдельно для зон, составляющих основу камня, и в местах локализации неоднородностей.

Использование монохроматического излучения при измерении томограммы позволяет восстановить истинное значение коэффициента линейного ослабления μ , что важно при исследовании элементного состава изучаемого объекта [27]. Применение SART-метода при обработке томографических данных уменьшает дисперсию восстанавливаемого значения линейного коэффициента поглощения [28].

Экспериментальные значения линейных коэффициентов поглощения желчных камней представлены в таблице. Видно, что величины коэффициентов для большинства образцов лежат в узких диапазонах значений, мм^{-1} : 0,049 – 0,063 — для предварительно просушенных конкрементов и 0,068 – 0,074 — для конкрементов, хранившихся в желчи.

Полученные коэффициенты очень близки к расчетным на основе табличных данных для чистого холестерина ($\mu = 0,061 \text{ мм}^{-1}$). При этом существенных различий между коэффициентами поглощения холестериновых и смешанных конкрементов не наблюдается. В то же время выявили небольшое количество образцов с большим поглощением. Доля желчных камней с линейным коэффициентом поглощения, не превышающим $0,074 \text{ мм}^{-1}$, составила более 90, а конкрементов со слоистыми образованиями, внутри которых коэффициент поглощения превышал $0,15 \text{ мм}^{-1}$, — менее 10 %.

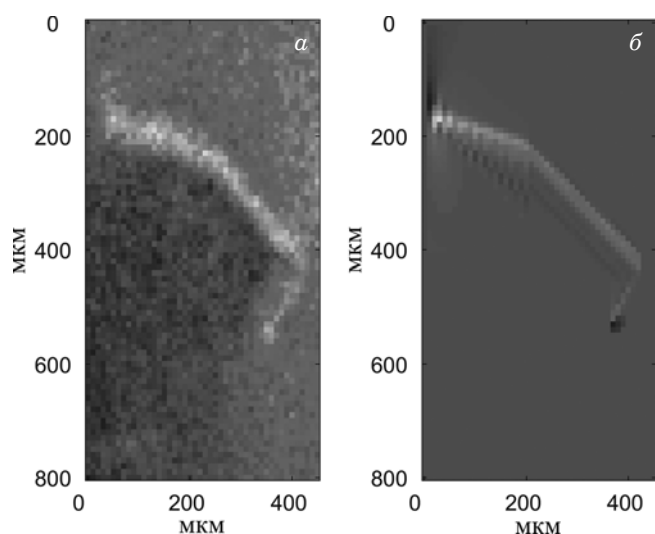


Рис. 6. Экспериментальная (а) и расчетная (б) топограммы

Образцы конкрементов (GS-8 – GS-16), до начала эксперимента находившиеся в желчи, имеют более высокий усредненный по объему коэффициент поглощения в сравнении с образцами, просушенными до начала исследований (см. таблицу). Это можно объяснить тем, что внутри конкрементов присутствуют полости, заполненные желчью, линейный коэффициент поглощения которой в данном диапазоне длин волн оказывается выше коэффициента поглощения камня. Для подтверждения данного предположения образцы GS-14 – GS-16 просушивали и исследовали повторно. Значения коэффициентов поглощения составили $0,05 - 0,055 \text{ мм}^{-1}$, что соответствует диапазону поглощения у «сухих» камней.

Экспериментальные значения усредненных линейных коэффициентов поглощения

Образец	Размер камня, мм	Состав образца	Подготовка образца	$\mu_a, \text{мм}^{-1}$
BL-1		Желчь	—	0,106
W-2		Вода	—	0,103
GS-3	4 – 6	Холестериновый	Просушен	0,051
GS-4	4 – 6	Холестериновый	Просушен	0,050
GS-5	4 – 6	Холестериновый	Просушен	0,053
GS-6	4 – 6	Холестериновый	Просушен	0,049
GS-7	20 – 26	Холестериновый с плотными образованиями	Просушен	0,059 (0,37*)
GS-8	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,073
GS-9	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,074
GS-10	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,072
GS-11	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,068
GS-12	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,069
GS-13	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,070
GS-14	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,069
			Просушен	0,055
GS-15	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,070
			Просушен	0,053
GS-16	4 – 7	Смешанный	В желчи	0,068
			Просушен	0,051
GS-17	6 – 9	Холестериновый	Просушен	0,050
GS-18	6 – 9	Холестериновый	Просушен	0,049
GS-19	6 – 12	Холестериновый с плотными образованиями	Просушен	0,052 (0,152*)
GS-20	6 – 9	Холестериновый	Просушен	0,055
GS-21	6 – 9	Холестериновый	Просушен	0,054
GS-22	6 – 9	Холестериновый	Просушен	0,054
GS-23	12 – 17	Холестериновый	Просушен	0,058
GS-24	12 – 17	Холестериновый	Просушен	0,063
GS-25	12 – 17	Холестериновый	Просушен	0,059

* Значение дано для зоны конкремента с плотным слоистым образованием.

На рис. 7 представлены изображения поперечного среза образцов GS-14 и GS-15 после

извлечения из желчи и просушки. Видно, что полости, отчетливо проявившиеся после выпарива-

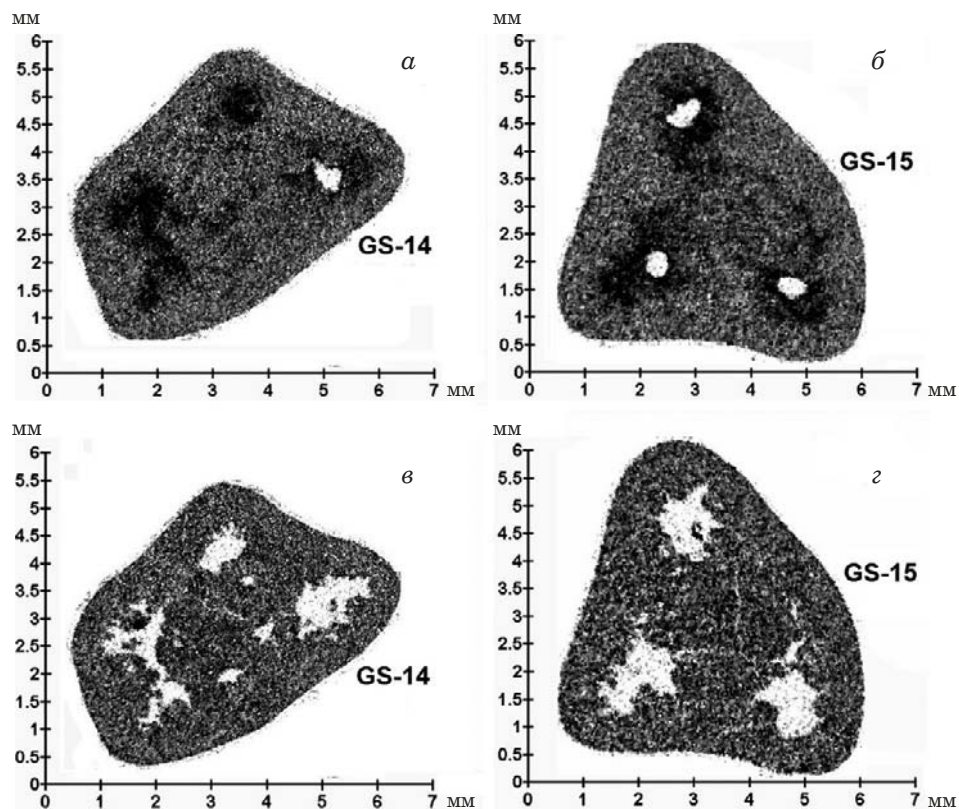


Рис. 7. Сечения томографических реконструкций конкрементов GS-14 и GS-15 после извлечения из желчи (а, б) и просушки в течение 90 ч при температуре 50 – 60 °C (в, з)

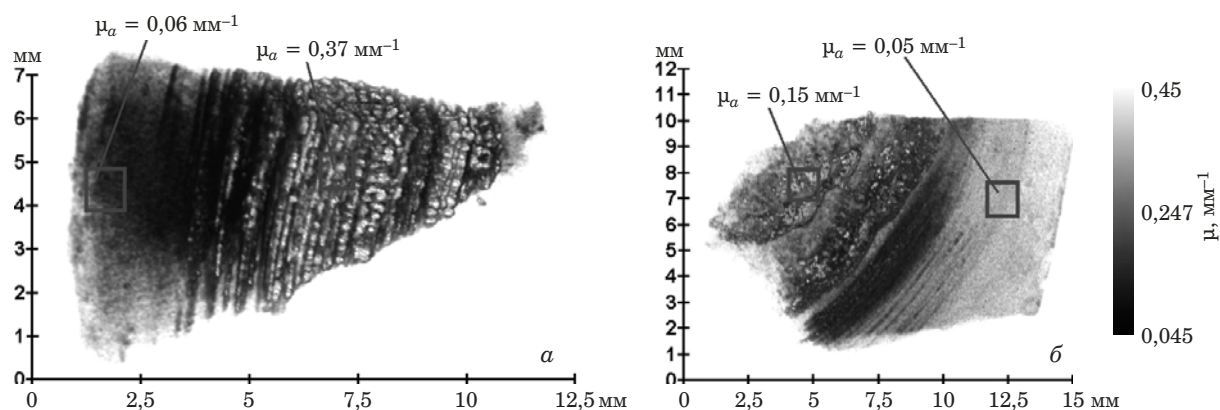


Рис. 8. Томографические реконструкции фрагментов желчных камней GS-7 (а) и GS-19 (б)

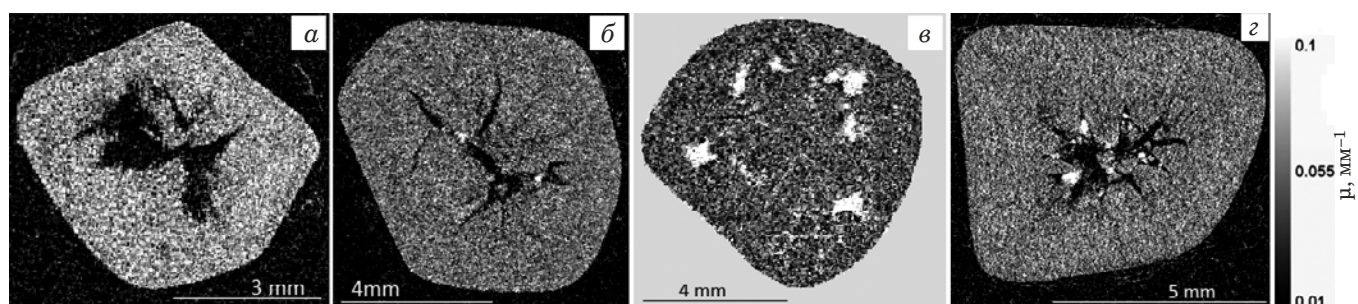


Рис. 9. Поперечные сечения, полученные томографическим методом, желчных камней GS-3 (а), GS-17 (б), GS-16 (в) и GS-21 (з)

ния желчи, образовались в процессе роста конкремента и не являются следствием растрескивания при высыхании. Кроме того, в некоторых образцах (рис. 9) фиксировали наличие пор и трещин различной геометрии.

Изучение пористости желчных камней необходимо, поскольку может быть напрямую связано со скоростью растворения конкремента при лечении ЖКБ литолитическими методами.

Изображения трехмерных реконструкций для образцов GS-7 и GS-19 с многочисленными слоистыми образованиями приведены на рис. 8. Линейный коэффициент поглощения, измеренный внутри образований (см. таблицу), в 3–7 раз выше, чем у остальных конкрементов. Возможно, слоистые образования — различные модификации карбоната кальция. Характерно, что внутренняя структура образцов отчетливо разделена на области: основу камня с поглощением на уровне $\mu = 0,052 - 0,06 \text{ мм}^{-1}$ и зону сосредоточения более плотных отложений, расположенную в центральной части конкремента ($\mu = 0,15 - 0,37 \text{ мм}^{-1}$).

Таким образом, представленный новый рентгеновский лабораторный микротомограф с разрешением на уровне 10 мкм позволяет проводить топотомографические и томографические исследования как кристаллов кремния, так и биологических объектов (камней желчного пузыря). Полученные результаты микротомографических исследований конкрементов желчного пузыря показали хорошее соответствие экспериментальных линейных коэффициентов поглощения желчных камней с расчетными на основе табличных данных для чистого холестерина. Это дает возможность предполагать, что микротомография может быть с успехом использована при диагностике камней холестеринового типа.

ЛИТЕРАТУРА

- Ludwig W., Cloetens P., Härtwig J., et al. Three-dimensional imaging of crystal defects by 'topo-tomography' / *J. Appl. Cryst.* 2001. Vol. 34. P. 602 – 607.
- Hänschke D., Danilewsky A., Helfen L., et al. Correlated Three-Dimensional Imaging of Dislocations: Insights into the Onset of Thermal Slip in Semiconductor Wafers / *Phys. Rev. Lett.* 2017. Vol. 119. P. 215504(1 – 6).
- Золотов Д. А., Бузмаков А. В., Асадчиков В. Е. и др. Исследование внутренней структуры монокристалла фторида лития методом рентгеновской топотомографии в лабораторных условиях / *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 3. С. 426 – 430.
- Barbara L. A comparative study of chenodeoxycholic acid and ursodeoxycholic acid as cholelithol gallstone dissolving agents / *MTP Press.* 1983. P. 367 – 370.
- Roda E., Liva S., Ferrara F., et al. The UDCA dosage deficit: a fate shared with CDCA / *Eur. J. Gastroenterol. Hepatol.* 2002. N 14(3). P. 213 – 216.
- Bouchifr I. Non-surgical treatment of gall stones: many contenders but who will win the crown? / *Gut.* 1988. N 29. P. 137 – 142.
- Helmstadter A. Ether and the chemical-contact dissolution of gallstones / *Lancet.* 1999. N 354(9187). P. 1376 – 1387.
- Padova C., Padova F., Montorsi W., et al. Methyl tert-butyl ether fails to dissolve retained radiolucent common bile duct stones / *Gastroenterology.* 1986. N 91. P. 1296 – 1300.
- Tritapepe R., Rovagnati P., Da Pozzo L., et al. Rapid dissolution of residual biliary calculi with tert-butyl methyl ether / *Minerva Med.* 1986. N 77 (12). P. 483 – 485.
- Nelson P. E., Moyer T. P., Thistle J. L. Gallstone dissolution in vitro with methyl tert-butyl ether: radiologic selection criteria / *Gastroenterology.* 1990. Vol. 98. P. 1345 – 1350.
- Kelly E., Williams J., Organ C. A history of the dissolution of retained choledocholithiasis. / *Am J. Surg.* 2000. N 180(2). P. 86 – 98.
- Petroni M., Jazrawi R., Pazzi P., et al. Risk factors for the development of gallstone recurrence following medical dissolution. The British-Italian Gallstone Study Group. / *Eur. J. Gastroenterol. Hepatol.* 2000. N 12(6). P. 695 – 700.
- Hetzer F., Baumann M., Simmen H. Contact litholysis of gallstones with methyl tert-butyl ether in risk patients — a case report / *Swiss Surg.* 2001. N 7(1). P. 39 – 42.
- Lim M. Y., Chou T. C., Lin X. Z., et al. Enhanced dissolution of gallstone by combining ethanol with two commonly used cholelitholytic solvents / *Hepatogastroenterology.* 1999. N 46(26). P. 758 – 761.
- Cheng J. S., Lai K. H., Lo G. H., et al. In vitro dissolution of cholesterol and brown pigmented gallstones: a comparison of MTBE, DMSO and BA-EDTA / *Zhonghua Yi Xue Za Zhi (Taipei).* 2000. N 63(9). P. 667 – 672.
- Тюрюмин Я. Л., Мальцев А. Б., Шантуров В. А. и др. Химический литолиз холестериновых желчных камней в лечении острого холецистита / *Актуальные вопросы современной клинической медицины: сб. материалов / ИГМУ.* — Иркутск, 1995. С. 191 – 193.
- Тюрюмин Я. Л., Шантуров В. А., Мальцев А. Б. и др. Первый опыт литолиза холестериновых желчных камней с использованием метил-трет-бутилового эфира в лечении острого холецистита / *Актуальные вопросы реконструктивной и восстановительной хирургии: сб. тез. итог. работ.* — Иркутск, 1995. С. 185 – 186.
- Сайфутдинов Р. Г., Рыжкова О. В., Шантуров В. А. и др. Тактика ведения пациентов с камнями в желчном пузыре. — Казань, 2003. — 29 с.
- Рыжкова О. В. Растворяющая способность метил-трет-бутилового эфира камней желчного пузыря in vitro / *Научно-практическая конференции молодых ученых: сб. тез. докл.* — Казань, 2003. С. 69 – 70.
- Рыжкова О. В., Сайфутдинов Р. Г. Химический литолиз метил-трет-бутиловым эфиром (МТБЭ) камней желчного пузыря in vitro. / *Сибирский журнал гастроэнтерологии и гепатологии.* 2003. № 16, 17. С. 129 – 130.
- Downling R. H. Cholelithiasis: medical treatment. / *Clinics Gastroenterology.* 1983. Vol. 12. P. 125 – 178.
- Andersen A. H., Kak A. C. Simultaneous algebraic reconstruction technique (sart): a superior implementation of the art algorithm / *Ultrasonic. Imag.* 1984. Vol. 6. P. 81 – 94.
- Ерофеев В. Н., Никитенко В. И., Половинкина В. И. и др. Исследование особенностей рентгенодифракционного контраста и геометрии дислокационных полупетель в кремнии / *Кристаллография.* 1971. Т. 16. № 1. С. 191 – 197.
- Золотов Д. А., Бузмаков А. В., Елфимов Д. А. и др. Возможность выявления пространственного расположения одиночных дислокаций методом топотомографии на лабораторных установках / *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 1. С. 12 – 16.
- Huang X., Laue P. A graphical-user-interface program for simulating and analyzing white-beam X-ray diffraction Laue patterns / *J. Appl. Cryst.* 2010. Vol. 43. P. 926 – 928.
- Беседин И. С., Чуховский Ф. Н., Асадчиков В. Е. Исследование дифракционного контраста дислокаций в рентгеновской топотомографии. Компьютерное моделирование и анализ изображений / *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 3. С. 365 – 373.
- Бузмаков А. В., Благов А. Е., Гулимова В. И. и др. Сопоставление данных рентгеновской микротомографии и флюо-

ресцентного анализа при изучении структурной организации костной ткани / Кристаллография. 2012. Т. 57. № 5. С. 782 – 790.

28. **Prun V. E., Nikolaev D. P., Buzmakov A. V., et al.** Effective Regularized Algebraic Reconstruction Technique for Computed Tomography / Crystallography Reports December. 2013. Vol. 58. Is. 7. P. 1063 – 1066.

REFERENCES

1. **Ludwig W., Cloetens P., Härtwig J., et al.** Three-dimensional imaging of crystal defects by 'topo-tomography' / J. Appl. Cryst. 2001. Vol. 34. P. 602 – 607.
2. **Hänschke D., Danilewsky A., Helfen L., et al.** Correlated Three-Dimensional Imaging of Dislocations: Insights into the Onset of Thermal Slip in Semiconductor Wafers / Phys. Rev. Lett. 2017. Vol. 119. P. 215504(1 – 6).
3. **Zolotov D. A., Buzmakov A. V., Asadchikov V. E., et al.** Study of the internal structure of lithium fluoride single crystal by laboratory X-ray topo-tomography / Crystallography Reports. 2011. Vol. 56. N 3. P. 393 – 396.
4. **Barbara L.** A comparative study of chenodeoxycholic acid and ursodeoxycholic acid as choledterol gallstone dissolving agents / MTP Press. 1983. P. 367 – 370.
5. **Roda E., Liva S., Ferrara F., et al.** The UDCA dosage deficit: a fate shared with CDCA / Eur. J. Gastroenterol. Hepatol. 2002. N 14(3). P. 213 – 216.
6. **Bouchifr I.** Non-surgical treatment of gall stones: many contenders but who will win the crown? / Gut. 1988. N 29. P. 137 – 142.
7. **Helmstadter A.** Ether and the chemical-contact dissolution of gallstones / Lancet. 1999. N 354(9187). P. 1376 – 1387.
8. **Rodova C., Padova F., Montorsi W., et al.** Methyl tert-butyl ether fails to dissolve retained radiolucent common bile duct stones / Gastroenterology. 1986. N 91. P. 1296 – 1300.
9. **Tritapepe R., Rovagnati P., Da Pozzo L., et al.** Rapid dissolution of residual biliary calculi with tert-butyl methyl ether / Minerva Med. 1986. N 77 (12). P. 483 – 485.
10. **Nelson P. E., Moyer T. P., Thistle J. L.** Gallstone dissolution in vitro with methyl tert-butyl ether: radiologic selection criteria / Gastroenterology. 1990. Vol. 98. P. 1345 – 1350.
11. **Kelly E., Williams J., Organ C.** A history of the dissolution of retained choledocholithiasis. / Am J. Surg. 2000. N 180(2). P. 86 – 98.
12. **Petroni M., Jazrawi R., Pazzi P., et al.** Risk factors for the development of gallstone recurrence following medical dissolution. The British-Italian Gallstone Study Group. / Eur. J. Gastroenterol Hepatol. 2000. N 12(6). P. 695 – 700.
13. **Hetzer F., Baumann M., Simmen H.** Contact litholysis of gallstones with methyl tert-butyl ether in risk patients — a case report / Swiss Surg. 2001. N 7(1). P. 39 – 42.
14. **Lim M. Y., Chou T. C., Lin X. Z., et al.** Enhanced dissolution of gallstone by combining ethanol with two commonly used cholelitholytic solvents / Hepatogastroenterology. 1999. N 46(26). P. 758 – 761.
15. **Cheng J. S., Lai K. H., Lo G. H., et al.** In vitro dissolution of cholesterol and brown pigmented gallstones: a comparison of MTBE, DMSO and BA-EDTA / Zhonghua Yi/Xue Za Zhi (Taipei). 2000. N 63(9). P. 667 – 672.
16. **Turyumin Ya. L., Shanturov V. A., Malcev A. B., et al.** Chemical litholysis of cholesterol gallstones in the treatment of acute cholecystitis / Current issues of modern clinical medicine: a collection of materials / IGMU. — Irkutsk, 1995. P. 191 – 193. [in Russian]
17. **Turyumin Ya. L., Shanturov V. A., Malcev A. B., et al.** The first experience of litholysis of cholesterol gallstones using methyl-tert-butyl ether in the treatment of acute cholecystitis / Actual issues of reconstructive and reconstructive surgery: a collection of abstracts of the final work. — Irkutsk, 1995. P. 185 – 186 [in Russian].
18. **Saifutdinov R. G., Rizhkova O. V., Shanturov V. A., et al.** The tactics of treatment of patients with gallbladder stones. — Kazan, 2003. — 29 p. [in Russian].
19. **Ryzhkova O. V.** Solvent capacity of methyl tert-butyl ether of gallbladder stones in vitro / Scientific-practical conference of young scientists: a collection of abstracts. — Kazan, 2003. P. 69 – 70 [in Russian].
20. **Ryzhkova O. V., Saifutdinov R. G.** Chemical litholysis by methyl tert-butyl ether (MTBE) of gallbladder stones in vitro / Sib. Zh. Gastroenterol. Hepatol. 2003. N 16, 17. P. 129 – 130 [in Russian].
21. **Downling R. H.** Cholelithiasis: medical treatment. / Clinics Gastroenterology. 1983. Vol. 12. P. 125 – 178.
22. **Andersen A. H., Kak A. C.** Simultaneous algebraic reconstruction technique (sart): a superior implementation of the art algorithm / Ultrasonic. Imag. 1984. Vol. 6. P. 81 – 94.
23. **Erofeev V. N., Nikitenko V. I., Polovinkina V. I., et al.** Investigation of the features of x-ray diffraction contrast and geometry of dislocation half-grids in silicon / Crystallography Reports. 1971. Vol. 16. N 1. P. 191 – 197.
24. **Zolotov D. A., Buzmakov A. V., Elfimov D. A., et al.** The possibility of identifying the spatial location of single dislocations by topo-tomography on laboratory setups / Crystallography Reports. 2017. Vol. 62. N 1. P. 20 – 24.
25. **Huang X., Laue P.** A graphical-user-interface program for simulating and analyzing white-beam X-ray diffraction Laue patterns / J. Appl. Cryst. 2010. Vol. 43. P. 926 – 928.
26. **Besedin I. S., Chukhovskii F. N., Asadchikov V. E.** Study of the diffraction contrast of dislocations in X-ray topo-tomography: a computer simulation and image analysis / Crystallography Reports. 2014. Vol. 59. N 3. P. 323 – 330.
27. **Buzmakov A. V., Blagov A. E., Gulimova V. I., et al.** Comparison of the data of x-ray microtomography and fluorescence analysis in the study of bone-tissue structure / Crystallography. 2012. Vol. 57. N 5. P. 732 – 790.
28. **Prun V. E., Nikolaev D. P., Buzmakov A. V., et al.** Effective Regularized Algebraic Reconstruction Technique for Computed Tomography / Crystallography Reports December. 2013. Vol. 58. Is. 7. P. 1063 – 1066.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-40-44

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННО-AКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР В БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ P6M5

© Владимир Алексеевич Ким¹, Чингиз Февзиевич Якубов²,
Евгений Борисович Щелкунов¹, Елизавета Владимировна Самар¹

¹ Комсомольский-на-Амуре государственный университет, г. Комсомольск-на-Амуре, Россия; e-mail: kmtnm@knastu.ru

² Крымский индустриально-педагогический университет, г. Симферополь. Россия.

*Статья поступила 26 февраля 2018 г. Поступила после доработки 8 июля 2018 г.
Принята к публикации 15 июля 2018 г.*

Адгезионные процессы — основная причина изнашивания металлорежущего инструмента. Идентификация адгезионно-активных поверхностных структур — микро- и мезомасштабных зон с повышенной плотностью дефектов кристаллического строения и высокой поверхностной энергией — возможна путем обработки поверхности соответствующими реактивами по аналогии с травлением металлографического шлифа. По степени затемнения (величине темно-серого оттенка) микроструктуры, выявленного травлением, оценивали уровень свободной энергии структурного образования. При этом степень темноты оттенка можно количественно описать и ранжировать с помощью цветовой сегментации. Большинство специализированных программ обработки металлографических изображений включают подобный алгоритм. Изображения исследовали, используя следующие показатели структурной организации адгезионно-активных центров: плотность микроструктурных объектов с высокой величиной свободной энергии, их относительная площадь поверхности, коэффициент темно-серого оттенка. Высокое значение коэффициента соответствует большей величине химического потенциала. Проводили сравнительный анализ характера распределения адгезионно-активных зон в поверхностных структурах сырой и закаленной быстрорежущей стали P6M5. Выявили, что закаленная структура содержит больше структурных элементов с высокой свободной энергией (или химическим потенциалом). Их распределение на поверхности образует локальные зоны повышенной твердости, обладающие высокой поверхностной энергией, а также адгезионно-активные центры, выступающие потенциальными очагами для образования прочных островковых наростов или зон формирования устойчивых адсорбционных пленок.

Ключевые слова: адгезия; трение; изнашивание; микроструктура; свободная энергия; цветовая сегментация.

STUDY OF ADHESION-ACTIVE SURFACE STRUCTURES IN P6M5 HIGH-SPEED STEEL

© Vladimir A. Kim¹, Chingiz F. Yakubov²,
Evgeniy B. Shchelkunov¹, Elizaveta V. Samar¹

¹ Komsomolsk-na-Amure state technical university, Komsomolsk-na-Amure, Russia; e-mail: kmtnm@knastu.ru

² Crimean industrial and pedagogical university, Simferopol, Crimea.

Received February 26, 2018. Revised July 8, 2018. Accepted July 15, 2018.

Adhesive processes are the main reason for wear of the metal-cutting tool. Adhesion-active surface structures (micro and meso-scale zones with increased density of defects having a crystal structure and high surface energy) can be identified by treating the surface with reactants by analogy with etching of a metallographic shlif. The level of free energy of the structural formation was estimated by the degree of darkening (dark gray color intensity) of the microstructure revealed by etching. The degree of darkening can be described and ranked quantitatively using color segmentation. Most specialized programs for metallographic image processing contain similar algorithm. The images were studied using the following indices of the structural arrangement of adhesion-active centers: the density of microstructural objects with a high value of the free energy; their relative surface area and dark gray color coefficient. A high value of the coefficient corresponds to the larger chemical potential. A comparative analysis of the character of distribution of adhesion-active zones in the surface structures of the crude and tempered P6M5 high-speed steel revealed that tempered structure contains more structural elements with high free energy (or chemical potential). Their distribution on the surface forms local zones of increased hardness, possessing

high surface energy, as well as adhesion-active centers acting as potential foci for the formation of strong islet growths or zones of formation of stable adsorption films.

Keywords: adhesion; friction; wear; microstructure; free energy; color segmentation.

При изнашивании металлорежущего инструмента доминируют адгезионные процессы, заключающиеся в формировании связей (схватывании) между обрабатываемым и инструментальными материалами. Разрыв таких связей инициирует взаимный массоперенос, который проявляется в виде наростов на рабочих поверхностях режущего клина и продуктов разрушения инструмента.

В структурном отношении центры адгезионной активности — микро- и мезомасштабные зоны с повышенной поверхностной энергией и высокой плотностью различных дефектов кристаллического строения (скоплений дислокаций, зон пересечений границ зерен, полей напряжений вокруг дисперсных частиц и др.). Плотность распределения и структурно-энергетические свойства адгезионно-активных центров (ААЦ) на поверхности определяют характер фрикционного взаимодействия, процессы трения и изнашивания.

ААЦ с повышенной свободной энергией можно идентифицировать травлением поверхности поликристаллических материалов соответствующими реактивами. Высокая плотность поверхностной энергии приводит к росту скорости химических реакций и формированию более развитого рельефа травленной поверхности. Для идентификации и анализа дислокационных структур используют метод химического декорирования [1, 2].

Изображение микроструктуры, получаемое с помощью металлографического микроскопа, формируется за счет теней и полутеней при определенном направленном освещении поверхности шлифа. Степень темно-серого оттенка соответствует глубине и развитости рельефа. Составляющие изображения с более темным оттенком (получаемые в «светлом поле») представляют микроструктуры с глубоким рельефом поверхности, что соответствует их высокому химическому потенциалу или повышенной плотности поверхностной (свободной) энергии [2].

Большинство программ обработки изображений микроструктур включают алгоритмы цветовой сегментации, позволяющие ранжировать объекты по глубине цветовых оттенков. Для описания уровня серого цвета в восьмиразрядном полутоновом изображении принято, что простой черный цвет имеет 0, а простой белый — 1 пиксель. Различная глубина серого оттенка обеспечивается сочетанием черных и белых цветов или комбинацией 0 и 1 в пределах 256 пикселей.

Для более точного ранжирования глубины темно-серого оттенка изображение раскладывается на цветовые каналы (красный, синий и зеленый) с последующей обработкой каждого из полученных изображений по алгоритму полутоновой сегментации [3]. При этом объекты, выявленные в области темно-серых оттенков с низким числом пикселей, — микроструктуры, подвергшиеся более активному и глубокому травлению, т.е. обладающие высокой исходной величиной свободной энергии [4].

Цель работы — исследование адгезионно-активных структур на поверхности инструментальной быстрорежущей стали Р6М5, выявленных травлением и обработкой цифровых изображений с помощью алгоритма цветовой сегментации.

Металлографические шлифы из сырой и закаленной стали Р6М5 готовили по традиционной методике на автоматическом станке AutoMet 250. Травление осуществляли 5 %-м раствором азотной кислоты в спирте. Микроструктуру фиксировали с помощью металлографического микроскопа Nikon MA200 ($\times 1000$). Изображения обрабатывали с помощью программы Image.Pro.Plus 5.1, включавшей коррекцию резкости и калибровку. Цветовую сегментацию проводили с разложением изображения на цветовые каналы. Затем выбирали тот из них, который обеспечивал наибольший диапазон оттенков (таковым чаще всего был красный канал, его в дальнейшем преобразовывали в серый цвет).

Шкалу глубин темно-серого цвета, представляющую диапазон 0 – 256 пикселей, делили на 10 равных интервалов. Коэффициент темно-серого оттенка вычисляли по формуле

$$K_{\text{ТСО}} = 1 - A_{\text{ср}}/256,$$

где $A_{\text{ср}}$ — среднее значение интервала в пикселях.

Поскольку повышенное значение коэффициента $K_{\text{ТСО}}$ соответствует большей величине свободной энергии микроструктурного объекта, такой объект сильнее подвергается химическому травлению и формирует более глубокий рельеф. Поэтому $K_{\text{ТСО}}$ можно рассматривать как условную характеристику свободной энергии или химического потенциала микроструктурного объекта. Границы рабочих интервалов, их средние значения в пикселях и коэффициент темно-серого оттенка приведены в таблице.

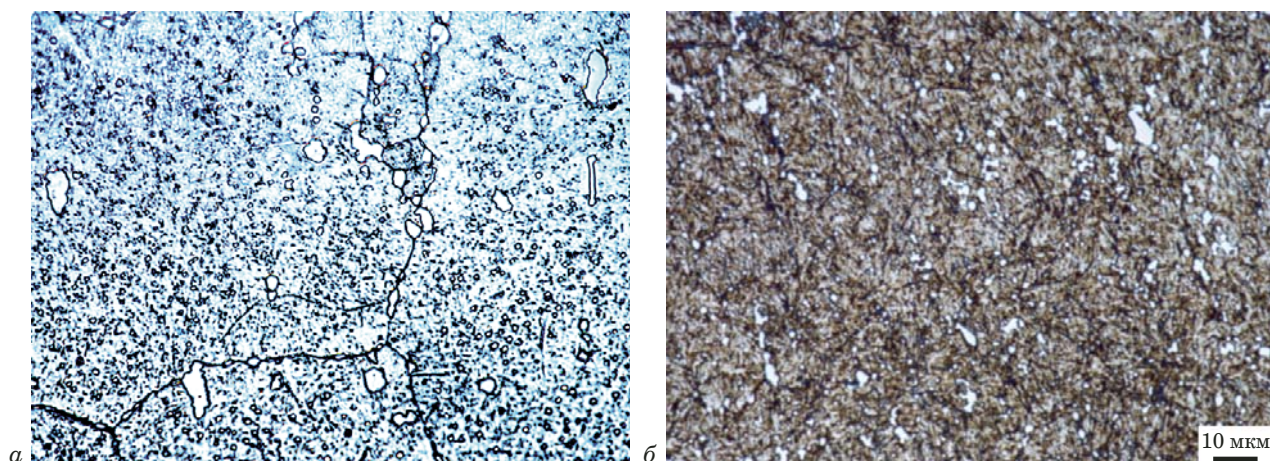


Рис. 1. Микроструктура быстрорежущей стали Р6М5 в сыром (а) и закаленном (б) состояниях

Изображение микроструктуры, зафиксированное в каждом интервале темно-серых оттенков, преобразовывали в так называемую контрастную маску, которую получали путем разделения серого цвета на простые белые и черные тона с сохранением среднего уровня серого оттенка. В итоге исходное изображение раскладывалось на несколько контрастных масок в соответствии с количеством интервалов разбиения всего диапазона серых оттенков. Интервалы со значениями больше 200 пикселей не фиксировали микроструктурные объекты, поэтому их в дальнейшем исключали из анализа.

По изображениям контрастных масок определяли количество (N) темных микрообъектов на определенном участке фотографии и площадь (F_i) каждого из них. Полученные значения использовали для вычисления плотности микроструктурных объектов (n) и их удельной площади ($f_{уд}$) [5, 6]:

$$n = N/F_{\phi}, \quad f_{уд} = \frac{1}{F_{\phi}} \sum_N F_i,$$

где F_{ϕ} — площадь участка металлографического шлифа на фотографии микроструктуры, в пределах которого вычисляли геометрические характеристики микроструктурных объектов.

На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры исследуемой стали в сыром и закаленном состояниях. Видно, что структура сырой стали состоит из крупных зерен легированного

перлита, мелких карбидов глобулярной формы, равномерно распределенных по всему объему, и крупных карбидов неправильной формы, расположенных преимущественно по границам зерен.

В закаленной структуре слабо просматриваются границы исходных аустенитных зерен на фоне мартенсита закалки и мелких глобулярных карбидов. Большое количество точечных образований присутствует в обеих микроструктурах, но в закаленной их плотность ощутимо выше. Хорошо различимы области с повышенной концентрацией темных микроструктурных объектов. В структуре сырой стали по сравнению с закаленной такие области имеют большую площадь, но они слабее по степени темно-серого оттенка.

Микроструктурные составляющие, зафиксированные на контрастных масках, состоят из отдельных точечных образований, площадь которых составляет 0,003 – 0,01 мкм². Если эти образования отнести к объектам нулевого порядка мерности, то микроструктуры более высоких порядков представляют их упорядоченные комбинации.

Структуру материала можно характеризовать как объемно распределенную, а изображение представляет ее срез в плоскости металлографического шлифа. В этом случае составляющие микроструктуры теряют единицу мерности, т.е. ноль- и одномерные изображения в реальности одно- и двухмерные соответственно. Исключение составляют поля упругих напряжений в матрице

Границы интервалов темно-серых оттенков, A_{cp} и K_{TCO}

Интервал	1	2	3	4	5	6	7	8
Границы диапазона	0 – 25	26 – 50	51 – 75	76 – 100	101 – 125	126 – 150	151 – 175	176 – 200
A_{cp}	12	38	63	88	113	138	163	188
K_{TCO}	0,951	0,853	0,755	0,658	0,560	0,462	0,365	0,267

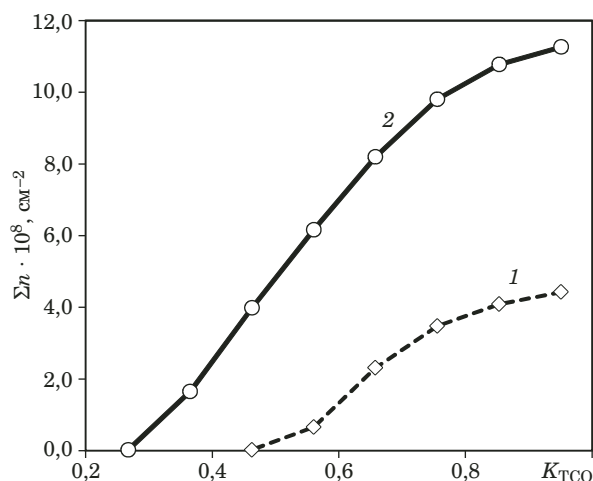


Рис. 2. Зависимость распределения плотности микро-структурных объектов (n) от коэффициента темно-серого оттенка (K_{TCO}) для сырой (1) и закаленной (2) быстрорежущей стали Р6М5

вокруг мелких дисперсных частиц второй фазы при увеличении, соответствующих оптической металлографии. В действительности на изображениях микроструктур они остаются точечными объектами [7].

По изображениям точечных микроструктур невозможно выявить тип дефекта, но их сумма характеризует общее количество микро-структурных объектов, формирующих структурные образования с высокой свободной энергией. Поэтому по плотности микроструктурных объектов (n) можно судить о поверхностном распределении зон с повышенным химическим потенциалом — потенциальных центров адгезионной активности.

На рис. 2 представлены интегральные распределения плотности темных микроструктурных объектов сырой и закаленной микроструктур в зависимости от коэффициента K_{TCO} (максимальное значение интегральной кривой равно сумме темных структурных объектов, зафиксированных на одном снимке). В относительных величинах интегральное распределение — кумулятивная кривая.

Установили, что плотность темных микро-структурных объектов, обладающих высокой свободной энергией, в сырой стали соизмерима с плотностью дислокаций (10^8 см^{-2}). В закаленной она значительно ниже (плотность темных объектов — $\sim 10^9$, плотность дислокаций — $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [8]). Можно предположить, что в сырой стали ААЦ преимущественно — точечные концентраторы напряжений и выходы одиночных линейных дефектов на поверхность, а в закаленных структурах — множественные скопления различных микромасштабных дефектов кристаллического строения.

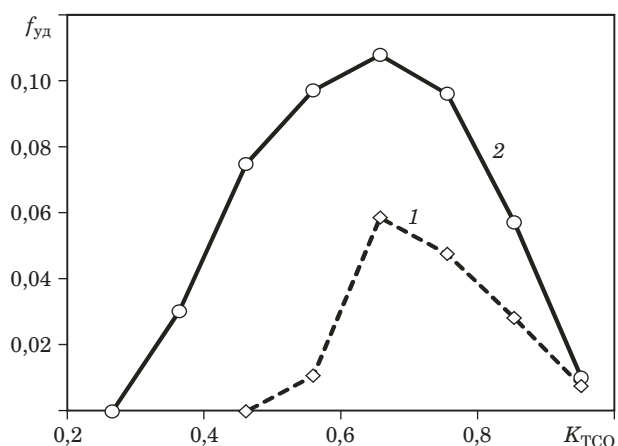


Рис. 3. Зависимость удельной площади микроструктурных объектов ($f_{уд}$) от коэффициента темно-серого оттенка (K_{TCO}) для сырой (1) и закаленной (2) быстрорежущей стали Р6М5

На рис. 3 представлена зависимость удельной площади темных микроструктурных объектов от K_{TCO} . Видно, что средняя площадь ААЦ и диапазон их рассеивания по степени темно-серого оттенка в сырой стали заметно ниже, чем в закаленной структуре. Диапазон изменения K_{TCO} структурных составляющих в закаленном состоянии более чем в 1,5 раза превышает сырой материал. Это означает, что свободная энергия потенциальных ААЦ на закаленной поверхности значительно выше, чем на сырой. Максимум распределения удельной площади приходится на один и тот же коэффициент K_{TCO} как для сырой, так и закаленной стали.

Таким образом, закаленная структура быстрорежущей стали Р6М5 содержит большое число структурных элементов с высокой свободной энергией, распределение которых на поверхности образует локальные зоны повышенной твердости. Сочетание в микроструктурном элементе высоких значений химического потенциала и стехиометрии обеспечивает его прочность и твердость, а при нарушении стехиометрии — повышенную величину поверхностной энергии.

Первую группу таких микроструктур составляют карбиды тугоплавких металлов, в большом количестве присутствующие в структуре стали [8], вторую — различные дефекты кристаллического строения. Обладая низкой химической активностью из-за высокой степени стехиометрии, микроструктуры первой группы практически не поддаются травлению, и на изображениях они представляются в виде светлых объектов [2]. Микроструктуры второй группы выявляются травлением, и именно они на поверхности создают локальные зоны с высокой поверхностной энергией — потенциальные ААЦ.

Мезомасштабные зоны повышенной адгезионной активности в процессах контактного взаимодействия при резании металлов могут проявлять себя по-разному. С одной стороны, это очаги для осаждения мелких фрагментов обрабатываемого материала в виде наливов и развития прочно закрепленных островковых наростов. С другой стороны, в этих зонах формируются устойчивые адсорбционные пленочные структуры, если в контактном процессе участвуют поверхностно-активные вещества.

Образующиеся устойчивые наросты на рабочих поверхностях режущего инструмента можно отнести к особой форме вторичных диссипативных структур, играющих буферную роль в контактных процессах и повышающих износостойкость режущего клина [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2 ч. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 558 с.
2. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля — М.: Техносфера, 2004. — 384 с.
3. Претт У. Цифровая обработка изображений / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — 480 с.
4. Ким В. А., Башков О. В., Попкова А. А. Методика цифровой обработки изображений микроструктуры алюминиевых сплавов в среде MATLAB / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 34 – 40.
5. Kim V. A., Belova I. V., Boutin A. V. Kinetics of structural of hardened steel 15H5M during tempering / Modern materials and technologies. 2013. N 1. P. 126 – 131.
6. Ким В., Евдокимова Р., Золоторева С., Попкова А., Йошида М. Статистическая оценка количественной металлографии / Ученые записки КнАГТУ. 2013. № II-1(14). С. 76 – 82.
7. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А. Синергетик и фракталы в материаловедении. — М.: Наука, 1994. — 383 с.
8. Геллер Ю. А. Инструментальные стали. — М.: Metallurgiya, 1983. — 527 с.
9. Ким В. А., Якубов Ф. Я., Шхиртладзе А. Г. Мезомеханика процессов контактного взаимодействия при резании металлов. — Старый Оскол: ТНТ, 2017. — 244 с.

REFERENCES

1. West A. Solid State Chemistry and Its Application. — Moscow: Mir, 1988. — 558 p. [Russian translation].
2. Brandon D., Kaplan U. Microstructure of materials. Methods of research and control. — Moscow: Tekhnosfera, 2004. — 384 p. [Russian translation].
3. Prett U. Digital processing of image. — Moscow: Mir, 1982. — 480 p. [Russian translation].
4. Kim V. A., Bashkov O. V., Popkova A. A. Technique of digital processing of image of aluminum alloys among the MATLAB / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 10. P. 34 – 40 [in Russian].
5. Kim V. A., Belova I. V., Boutin A. V. Kinetics of structural of hardened steel 15H5M during tempering / Modern materials and technologies. 2013. N 1. P. 126 – 131.
6. Kim V., Evdokimova R., Zolotorava S., Popkova A., Yoshida M. Statistical assessment of a quantitative metallography / Uch. Zap. KnAGTU. 2013. N II-1(14). P. 76 – 82 [in Russian].
7. Ivanova V. S., Balankin A. S., Bunin I. J., Oksogoev A. A. Synergetic and fractal in materials science. — Moscow: Nauka, 1994. — 383 p. [in Russian].
8. Geller U. A. Tool steel. — Moscow: Metallurgiya, 1983. — 527 p. [in Russian].
9. Kim V. A., Yakubov F. Ya., Shirladze A. G. Mesomechanics of processes of contact interaction at friction and cutting of metals. — Stary Oskol: TNT, 2017. — 244 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-45-49

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ АНОМАЛЬНЫХ НЕФТЕЙ С ПОМОЩЬЮ РОТАЦИОННОГО И ВИБРАЦИОННОГО ВИСКОЗИМЕТРОВ

© Владимир Орович Некучаев, Михаил Михайлович Михеев,
Денис Михайлович Михеев

Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта, Россия; e-mail: vnekuchaev@ugtu.net

*Статья поступила 9 февраля 2018 г. Поступила после доработки 23 марта 2018 г.
Принята к публикации 29 марта 2018 г.*

Приведены результаты исследований вязкости ньютоновских и неньютоновских нефтей, полученные с помощью ротационного (HAAKE VT550) и вибрационного (SV-10) вискозиметров. Показано, что при измерении вязкости ньютоновских жидкостей, в том числе легких неструктурированных нефтей, в области температур, где неньютоновские свойства не проявляются, ротационный и вибрационный вискозиметры дают схожие значения вязкости и зависимости вязкости от температуры. При снижении температуры парафинистой или высоковязкой нефти до диапазона проявления аномальных свойств каждое измеренное на вибровискозиметре SV-10 значение вязкости соответствует своей эффективной скорости сдвига на кривой течения для данной температуры, полученной с помощью ротационного вискозиметра VT550 (чем больше вязкость, тем меньше эффективная скорость сдвига). Поэтому при изучении реологии неньютоновских структурированных жидкостей, например, высокопарафинистых нефтей, следует использовать ротационные реометры, позволяющие записывать кривые течения в полном объеме и определять значения вязкости в переходных и установившихся режимах течения. Вибрационный вискозиметр измеряет вязкость неньютоновских структурированных сред для некоторых «эффективных» значений скоростей сдвига, которые самим прибором не задаются, а могут быть определены в результате отдельных экспериментов с калиброванными образцами. Поэтому в данном случае возможны только относительные, а не абсолютные измерения. По полученным данным исследования реологических характеристик нефти на двух типах приборов предложены рекомендации к практическому применению вибровискозиметра SV-10.

Ключевые слова: вибрационный вискозиметр; ротационный вискозиметр; температурная зависимость вязкости; скорость сдвига; неньютоновские жидкости; парафинистые нефти; энергия активации; кривая течения.

STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCES OF ABNORMAL OIL VISCOSITY USING ROTATIONAL AND VIBRATIONAL VISCOMETERS

© Vladimir O. Nekuchaev, Mikhail M. Mikheev, Denis M. Mikheev

Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia; e-mail: vnekuchaev@ugtu.net

Received February 9, 2018. Revised March 23, 2018. Accepted March 29, 2018.

Principle of operation, advantages and disadvantages of the recently introduced a vibrational viscometer SV-10 are discussed. The results of measuring the viscosity of Newtonian and non-Newtonian oils on a HAAKE VT550 rotary viscometer are compared with that obtained on a vibratory viscometer in the temperature range wherein the non-Newtonian properties of oil appear and disappear. It is shown that when measuring the viscosity of Newtonian liquids, including light unstructured oils, in the temperature range where non-Newtonian properties are not manifested, the rotational and vibrational viscometers provide similar results regarding both the viscosity values and temperature dependence of the viscosity. However, when the oil temperature drops to the range of the abnormal properties, each value of the oil viscosity measured on SV-10 corresponds to the effective shear rate on the flow curve for a given temperature recorded on a rotational viscometer VT550 (the higher the viscosity, the smaller the effective shear rate). Hence, when studying the rheology of non-Newtonian structured liquids, e.g., high-paraffin oils, it is necessary to use rotational rheometers, which provide recording the entire flow curve and determining the viscosity values in transient and steady-state flow regimes. The vibration viscometer measures the viscosity of non-Newtonian structured media for some “effective” shear rate values, which are not set by the device and can be determined as a result of separate experiments with calibrated samples thus providing relative rather than absolute measurements of the viscosity. Recommendations for practical use of SV-10

vibrational viscometers are specified proceeding from the results of studying the rheological characteristics of oils obtained on both types of the viscometers.

Keywords: vibratory viscometer; rotational viscometer; temperature dependence of viscosity; shear rate; non-Newtonian liquids; paraffinic oils; activation energy; flow curve.

Известно, что высокопарафинистые и высоковязкие нефти при понижении температуры проявляют выраженные неньютоновские свойства (зависимость вязкости от скорости сдвига, наличие статического и динамического напряжений сдвига, тиксотропность и др.). Такие нефти еще называют аномальными, т.е. не подчиняющимися закону вязкого трения Ньютона.

Для теплогидравлических расчетов неизоотермических магистральных нефтепроводов (МН), контроля технологических режимов и обеспечения безопасности перекачки неньютоновских нефтей необходим регулярный мониторинг основных реологических параметров проб, отобранных в разных точках по длине трубопровода. Подобный мониторинг осуществляют с использованием вискозиметров.

В настоящее время наиболее распространены ротационные вискозиметры [1], которые дают наиболее полную информацию о реологических параметрах исследуемых жидкостей (особенно для различного типа аномальных нефтей): записывают кривые течения на прямом и обратном ходах, определяют соответствующие значения эффективной и пластической вязкостей, началь-

ные статическое и динамическое напряжения сдвига для разных температур.

Вибрационные вискозиметры, в отличие от ротационных, используют принцип камертонной вибрации [2, 3], позволяющий измерять вязкость в широком диапазоне значений (от 0,3 до 10 000 мПа · с) без замены сенсорных пластин с высокой повторяемостью (1 %).

Цель работы — исследование вязкости аномальных нефтей в области проявления как чисто ньютоновских, так и неньютоновских свойств с помощью ротационного (НААКЕ VT550) и вибрационного (SV-10) вискозиметров.

Отметим, что при вибрационном методе измерения [1, 2] в качестве измеряемой величины получают произведение динамической вязкости на плотность исследуемой жидкости — «статическую» вязкость [3]. Это справедливо для ньютоновских жидкостей (подчиняющихся закону вязкого трения Ньютона): маловязких жидкостей, легких нефтей, нефтей с малым содержанием парафина, нефтей с заметным содержанием парафина при температурах выше температуры начала его кристаллизации.

Исследовали моторное масло (ньютоновская жидкость). Образец сначала нагревали до 30 °С, затем охлаждали до 10 °С. Скорость охлаждения, как и во всех следующих опытах, составляла 10 °С/ч.

На рис. 1 приведены зависимости динамической вязкости (μ) от температуры (T) и логарифма вязкости ($\ln \mu$) от обратной температуры (координаты Аррениуса [4]), полученные на вискозиметрах SV-10 и VT550 (здесь и далее параллельно с измерениями на SV-10 для нахождения вязкости определяли плотность жидкости).

По тангенсам углов наклона прямых 1 и 2 определяли энергию активации образца: 32 (для SV-10) и 31 кДж/моль (для VT550). Видно, что энергии активации, полученные на обоих вискозиметрах, практически совпадают.

Далее исследовали образцы нефтей, транспортируемых по МН «Уса — Ухта» и «Ухта — Ярославль» (нефть I и нефть II). Параметры образцов представлены в таблице.

На рис. 2 приведены температурные зависимости вязкости нефти II и зависимости вязкости от температуры в координатах Аррениуса, измеренные на вибрационном и ротационном вискозиметрах.

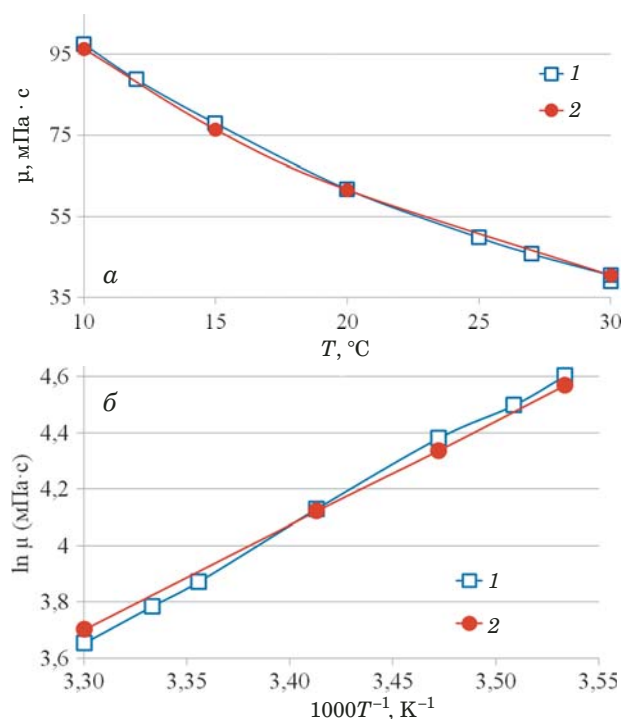


Рис. 1. Зависимости вязкости моторного масла от температуры (а) и логарифма вязкости от обратной температуры (б), полученные на SV-10 (1) и VT550 (2)

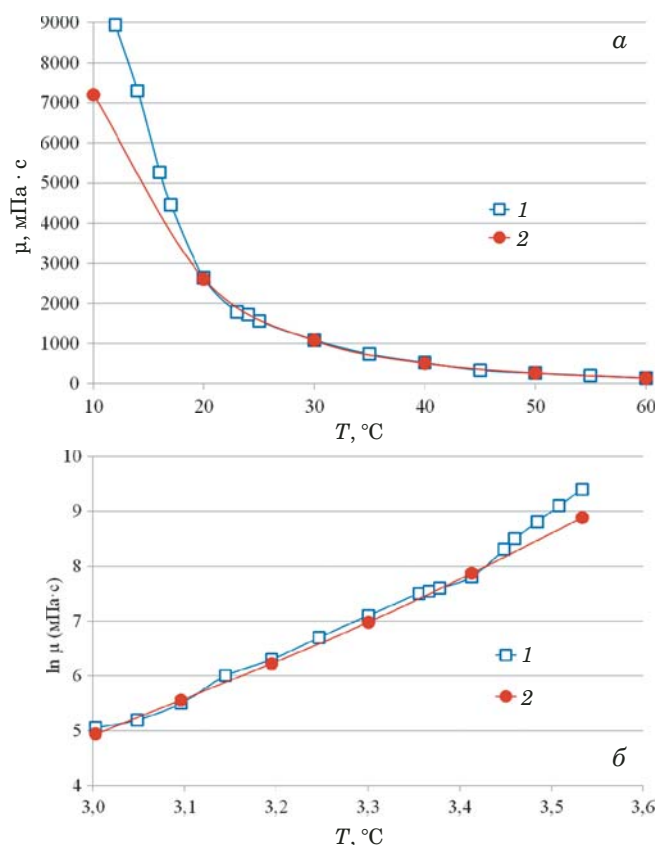


Рис. 2. Зависимости вязкости нефти II от температуры (а) и логарифма вязкости от обратной температуры (б), полученные на SV-10 (1) и VT550 (2)

Видно, что в области 20 – 60 °С, где образец ведет себя как ньютоновская жидкость, значения вязкости для обоих вискозиметров достаточно близки. Однако при понижении температуры они начинают существенно различаться, что отражается, естественно, и на энергии активации.

На рис. 3 представлены зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (кривые течения) при разных температурах образца неньютоновской парафинистой нефти.

В таких нефтях при температуре ниже температуры массовой кристаллизации парафиновых углеводородов (УВ) из последних образуется пространственная структурная сетка, определяющая

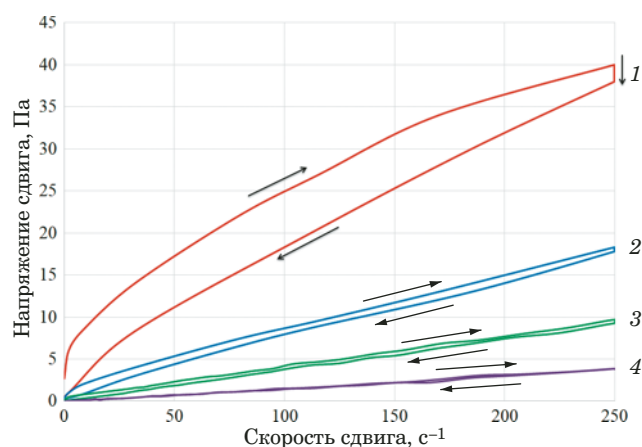


Рис. 3. Кривые течения нефти I, измеренные на вискозиметре VT550 при температурах 10 (1), 16 (2), 20 (3) и 30 °С (4) (стрелками показаны прямой и обратный ходы вискозиметра)

аномальные свойства нефтей: нелинейность кривой течения, зависимость вязкости от скорости сдвига, вязкопластичные свойства, наличие тиксотропии (кривая прямого хода вискозиметра расположена выше кривой обратного хода). Особенно ярко аномальные свойства проявляются при низкой температуре, когда может наблюдаться явление сверханомалии вязкости [5, 6].

Далее сравнивали температурные зависимости вязкости нефти I, полученные на ротационном и вибрационном вискозиметрах. Значения эффективной вязкости (VT550) определяли для разных скоростей сдвига (ось вязкости представлена в логарифмическом масштабе) (рис. 4).

Видно, что температурные зависимости для SV-10 и VT550 хорошо совпадают в области ньютоновского течения (для температур 30 – 50 °С), где вязкость практически не зависит от скорости сдвига. В области более низких температур кривая вязкости, полученная на SV-10, более всего соответствует кривой эффективной вязкости, полученной на VT550 для прямого хода, и скорости сдвига 0,5 c^{-1} . Для обратного хода в области неньютоновского течения такого совпадения не наблюдается.

Параметры нефтей I и II

Параметр	Нефть I	Нефть II
Плотность при 20 °С, кг/м^3	860 – 865	942 – 945
Вязкость динамическая при 20 °С, $\text{мПа} \cdot \text{с}$	30 – 40	2500 – 3200
Содержание парафина, % масс.	8 – 10	0,5 – 2,21
Содержание асфальтенов, % масс.	2 – 3,4	2,3 – 3,25
Содержание смол, % масс.	7,7 – 14,5	20 – 25
Температура начала структурообразования, °С	19 – 21	—
Температура застывания, °С	8 – 15	–18

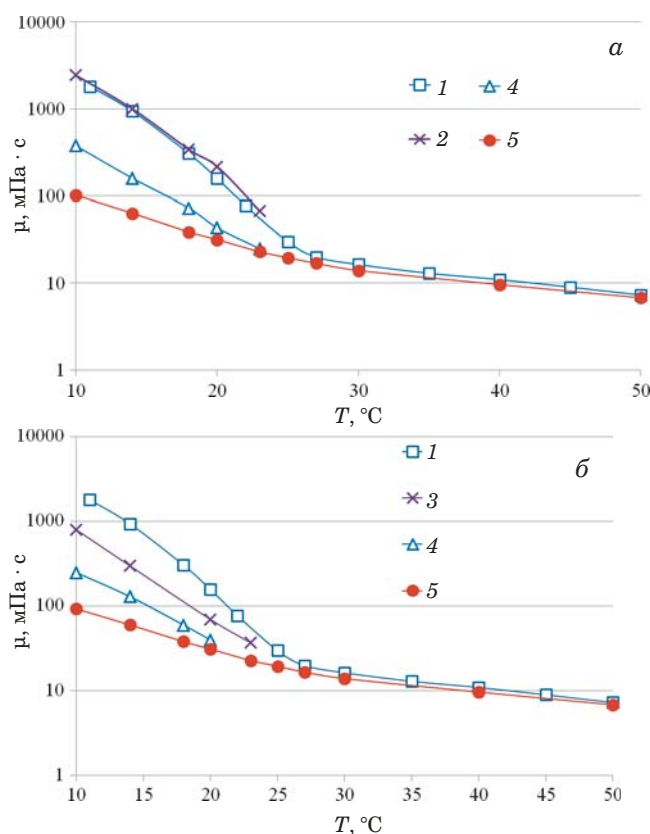


Рис. 4. Температурные зависимости вязкости нефти I, измеренные на SV-10 (1) и VT550 при скоростях сдвига 0,5 (2), 0,1 (3), 8 (4) и 250 с⁻¹ (5): а и б — прямой и обратный ход кривой течения

Можно сделать вывод, что значения вязкости аномальных тиксотропных жидкостей, измеренные по методике вибрационного вискозиметра, гораздо более соответствуют эффективным значениям вязкости, рассчитанным из прямого хода кривой течения ротационного вискозиметра, чем из обратного.

В ротационном вискозиметре при деформировании жидкой структурированной дисперсной системы, например, парафинистой нефти, при последовательном увеличении скорости сдвига на прямом ходе структура нефти не успевает разрушаться до равновесного состояния, что, собственно, и является причиной появления петли гистерезиса. Обратный ход вискозиметра при достаточном времени вращения цилиндра на конечной скорости сдвига соответствует течению жидкости с разрушенной структурой и, соответственно, с меньшей вязкостью. Поскольку вибровискозиметр использует тонкие сенсорные пластины, то деформации структуры образца не происходит. Фактически в вибрационном вискозиметре отсутствует сдвиговое течение нефти с разрушенной структурой, как это имеет место при обратном ходе в ротационном реометре.

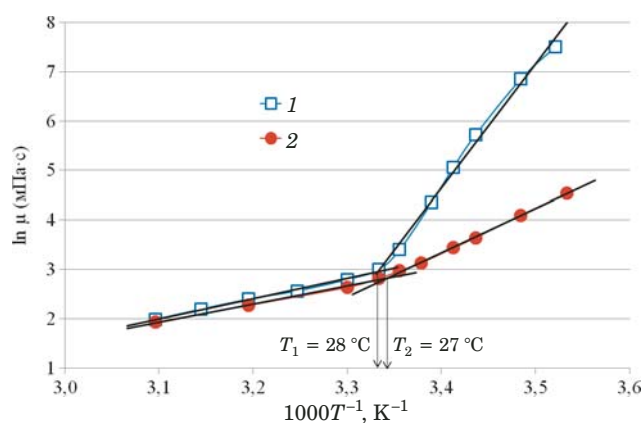


Рис. 5. Зависимости вязкости от температуры в координатах Аррениуса для нефти I, измеренные на SV-10 (1) и VT550 (2)

На основе температурных зависимостей вязкости парафинистых нефтей, полученных на вибрационном и ротационном вискозиметрах, рассчитывали энергии активации установившегося течения и температуры начала массовой кристаллизации [7, 8]. При этом точки пересечения прямых аппроксимации соответствуют температуре начала массовой кристаллизации парафинов в нефти (рис. 5).

Энергия активации для нефти I: в области ньютоновского течения (для температур выше температуры начала кристаллизации парафинов) — 34 (SV-10) и 30 кДж/моль (VT550) (скорость сдвига 250 с⁻¹); в области низких температур — 208 (SV-10) и 73 кДж/моль (VT550). Температуры начала массовой кристаллизации составили: $T_1 = 28$ (SV-10) и $T_2 = 27$ °C (VT550).

Видно, что отклонения значений энергии активации для низких температур значительны (результаты, полученные на вибрационном вискозиметре, заметно выше, чем на ротационном). Это связано с методикой виброизмерений вязкости структурированных сред. Фактически при снижении температуры каждое измеренное значение вязкости на SV-10 соответствует какой-то своей эффективной скорости сдвига (чем больше вязкость, тем меньше эффективная скорость сдвига).

Таким образом, проведенные исследования показали, что вибрационный вискозиметр SV-10 как прибор для измерения вязкости обладает рядом несомненных преимуществ: малое количество измеряемой пробы; возможность проводить измерения в реальном масштабе времени; относительно высокая скорость, а значит, массовость измерений; широкий диапазон измерения вязкости; высокая повторяемость результатов. Однако требуется параллельное определение плотности исследуемой жидкости.

При измерении вязкости ньютоновских жидкостей (в том числе легких неструктурированных нефтей) в области температур, где неньютоновские свойства не проявляются, ротационный (VT550) и вибрационный (SV-10) вискозиметры дают схожие результаты. Различия могут быть устранены введением постоянного поправочного коэффициента.

При изучении реологии неньютоновских структурированных жидкостей (например, высокопарафинистых нефтей) следует использовать ротационные реометры, позволяющие записывать кривые течения полностью и определять значения вязкости в переходных и установившихся режимах течения. Вибрационный вискозиметр измеряет вязкость неньютоновских структурированных сред для некоторых «эффективных» значений скоростей сдвига, которые самим прибором не задаются. Их можно определить в ходе отдельных экспериментов с калиброванными образцами. Поэтому в данном случае возможны только относительные, а не абсолютные измерения. Значения вязкости, получаемые на вибрационном вискозиметре для структурированных сред в той области температур, где заметно проявляются их аномальные неньютоновские свойства, соответствуют эффективной вязкости, определяемой на ротационном вискозиметре для малых скоростей сдвига (где еще не наблюдается установившееся течение). В этой области эффективная вязкость, получаемая из кривой течения, заметно падает с увеличением скорости сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Малкин А. Я., Исаев А. И.** Реология: концепции, методы, приложения. — СПб.: Профессия, 2010. — 560 с.
2. **Соловьев А. Н., Каплун А. Б.** О вибрационном методе измерения вязкости жидкостей / Теплофизика высоких температур. 1965. Т. 3. № 1. С. 139 – 148.
3. **Naoto Izumo, Atsushi Koiwai.** Technological Background and Latest Market Requirements concerning Static Viscosity Measurement with a Tuning-fork Vibration Viscometer / Proceedings of Asia-Pacific Symposium on Measurement of Mass, Force and Torque (APMF2009). 2009. P. 51 – 57.
4. **Виноградов Г. В., Малкин А. Я.** Реология полимеров. — М.: Химия, 1977. — 440 с.
5. **Павлов В. П., Виноградов Г. В.** Обобщенная реологическая характеристика пластичных дисперсных систем / Коллоидный журнал. 1966. Т. 28. № 3. С. 424 – 430.
6. **Некучаев В. О., Васенева А. А.** Особенности реологических кривых течения высоковязких нефтей и их водных эмульсий / Нефтяное хозяйство. 2013. № 8. С. 61 – 63.
7. **Некучаев В. О., Стинич С. И.** Исследование температурной зависимости вязкости и энергии активации течения высокопарафинистых и высоковязких нефтей Тимано-печорской провинции / Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов: материалы межрегиональной научно-технической конференции. — Ухта: Изд-во УГТУ, 2015. С. 218 – 221.
8. **Федоров П. В., Некучаев В. О., Пыстин А. А.** Об исследовании влияния термообработки на реологические характеристики высоковязких нефтей, перекачиваемых по МН «Уса-Ухта» и «Ухта-Ярославль» / Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. № 6(26). С. 58 – 63.

REFERENCES

1. **Malkin A. Ya., Isayev A. I.** Rheology: concepts, methods, and applications. — St. Petersburg: Professiya, 2010. — 560 p. [in Russian].
2. **Soloviev A. N., Kaplun A. B.** About vibration method of viscosity measurement of liquids / Teplofiz. Vysok. Temp. 1965. Vol. 3. N 1. P. 139 – 148 [in Russian].
3. **Naoto Izumo, Atsushi Koiwai.** Technological Background and Latest Market Requirements concerning Static Viscosity Measurement with a Tuning-fork Vibration Viscometer / Proceedings of Asia-Pacific Symposium on Measurement of Mass, Force and Torque (APMF2009). 2009. P. 51 – 57.
4. **Vinogradov G. V., Malkin A. Ya.** Rheology of polymers. — Moscow: Khimiya, 1977. — 440 p. [in Russian].
5. **Pavlov V. P., Vinogradov G. V.** Generalized rheological characteristics of plastic disperse systems / Kolloid. Zh. 1966. Vol. 28. N 3. P. 424 – 430 [in Russian].
6. **Nekuchaev V. O., Vaseneva A. A.** Peculiarities of the rheological curves of the flow of heavy oil and water emulsions / Neft. Khoz. 2013. N 8. P. 61 – 63 [in Russian].
7. **Nekuchaev V. O., Stanich S. I.** Investigation of temperature dependence of viscosity and activation energy of flow of high-wax and high-viscosity oil in Timan-Pechora province / Problems of development and exploitation of deposits of heavy oil and bitumen: materials of interregional scientific conference. — Ukhita: Izd. UGTU, 2015. P. 218 – 221 [in Russian].
8. **Fedorov P. V., Nekuchaev V. O., Pustyn A. A.** About influence of heat treatment on the rheological properties of highly viscous oil, pumped at MN "USA-Ukhta" and "Ukhta-Yaroslavl" / Nauka Tekhnol. Truboprov. Transp. Nefti Nefteprod. 2016. N 6(26). P. 58 – 63 [in Russian].

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

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ
АМПЛИТУД ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ ДВУХЧАСТОТНОМ
ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ¹**© **Михаил Матвеевич Гаденин**

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук. Москва. Россия; e-mail: safety@imash.ru

*Статья поступила 7 февраля 2018 г. Поступила после доработки 7 февраля 2018 г.
Принята к публикации 15 февраля 2018 г.*

Эксплуатационные режимы нагружения элементов машин и конструкций имеют, как правило, более сложный характер, чем принимаемые в практике расчетов и экспериментов синусоидальные формы циклов их нагружения. Отмечено, что в ряде случаев реальные условия изменения нагрузок можно схематизировать двухчастотными режимами нагружения с наложением на низкочастотное изменение основной рабочей нагрузки ее высокочастотной составляющей, обусловленной воздействием вибраций, аэро- и гидродинамическими воздействиями, регулированием рабочего процесса и др. На основе результатов испытаний образцов трех различных по циклическим свойствам сталей показано, что такие двухчастотные режимы обуславливают снижение долговечности в сравнении с равным по амплитудам максимальных напряжений одночастотным нагружением. Это снижение зависит от параметров складываемых основных низкочастотных и наложенных высокочастотных нагрузок. Оценка этого снижения может быть выполнена как с использованием закономерностей суммирования выраженных в деформационных терминах повреждений, так и на основе рассмотренного в работе аналитического выражения, в которое в качестве параметров входят расчетно или экспериментально определенная долговечность для одночастотного режима нагружения с максимальным (суммарным) значением амплитуды действующих напряжений и коэффициент снижения долговечности, характерный для каждого типа материала и определяемый по соотношению амплитуд и частот низкочастотных и высокочастотных напряжений. Выполненный расчетно-экспериментальный анализ влияния соотношения амплитуд низкочастотного и наложенного высокочастотного нагружений при двухчастотных режимах изменения напряжений на циклическую долговечность показал, что наложение высокочастотной составляющей циклической деформации на основной процесс малоциклового нагружения приводит к существенному снижению циклической долговечности, причем тем в большей степени, чем выше уровень соотношений амплитуд и частот складываемых гармонических процессов приложения нагрузки.

Ключевые слова: циклическая долговечность; двухчастотное нагружение; амплитуда напряжений; частота нагружения; прочность; повреждение; испытания; расчетное уравнение.

**STUDY OF THE EFFECT OF STRAIN AMPLITUDE RATIO
AT TWO-FREQUENCY CYCLIC LOADING**© **Mikhail M. Gadenin**

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

Received February 7, 2018. Revised February 7, 2018. Accepted February 15, 2018.

The operating modes of loading elements of machines and structures exhibit, as a rule, more complicated character of their loading cycles compared to sinusoidal used in the practice of calculations and experiments. It is noted that in a number of cases the actual conditions of load changing can be schematized by dual-frequency loading modes with superposition of the high-frequency component of the main workload attributed to the effects of vibrations, aero- and hydrodynamic impacts, regulation of the working process,

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-08-00572_а).

etc. Testing of three steel samples which differ in their cyclic properties has shown that such two-frequency regimes lead to a decrease in the durability in comparison with single-frequency loading, equal in the amplitude of maximum stresses. This reduction depends on the parameters of the basic low-frequency and imposed high-frequency loads. Evaluation of this reduction can be performed both i) using the laws of summation of the damage expressed in the strain terms, and ii) using an analytical expression considered below, which includes calculated or experimentally determined durability for single-frequency loading with the maximum (total) amplitude of the effective stress and durability coefficient, characteristic of each type of material and determined by the ratio of amplitudes and hours of low- and high stresses. A computational-experimental analysis of the effect of the amplitude of low-frequency and superimposed high-frequency loading under two-frequency modes of stress change on the cyclic durability showed that the imposition of the high-frequency component of cyclic deformation on the main low-cycle loading process leads to a significant decrease in the cyclic durability, the level of the decrease correlates with the level of amplitudes and frequencies ratios of the summarized harmonic processes of load application.

Keywords: cyclic durability; two-frequency loading; stress amplitude; frequency of loading; strength; damage; calculation equation.

Эксплуатационные режимы нагружения элементов машин и конструкций имеют, как правило, более сложный характер, чем распространенные в практике расчетов и экспериментов синусоидальные формы циклов их нагружения. В ряде случаев реальные условия изменения нагрузок можно схематизировать такими упрощенными одночастотными режимами. Однако в общем случае закономерности изменения действующих на элементы конструкций нагрузок носят нерегулярный, многочастотный случайный характер [1 – 3].

Для анализа режимов реальной эксплуатационной нагруженности конкретного оборудования могут быть построены [2 – 5] зависимости изменения во времени t ее базовых параметров, включая числа циклов нагружения N , эксплуатационные усилия P , напряжения σ и деформации e , а также температуры окружающей среды t (рис. 1). Эти зависимости являются исходными для анализа прочности и ресурса рассматриваемых технических систем. Величины P , t и τ , как правило, задаются режимами эксплуатации и могут регистрироваться соответствующими контрольно-измерительными системами. Параметры τ и e для общего и местного напряженно-деформированного состояний могут быть получены расчетом по величинам P , t и τ или измерены с помощью тех или иных методов и средств экспериментальной механики, включая натурную тензометрию и термометрию.

В соответствии с приведенной на рис. 1 схемой типового для высоконагруженных элементов блока эксплуатационного нагружения могут быть выделены такие характерные режимы, как монтаж (М), испытания (И), пуск (П) в эксплуатацию, стационарный (С) режим с поддержанием заданных рабочих параметров, регулирование (Р) базовых параметров, возникновение аварийных (А) ситуаций, срабатывание систем защиты (З) и останов (О) эксплуатации после реализации плановых или аварийных режимов.

При этом важнейшим этапом определения исходной и остаточной прочности и ресурса рассматриваемого оборудования является выбор критических элементов потенциально опасных компонентов, определяющих риски возникновения аварийных и катастрофических ситуаций [2, 4 – 10]. Для таких критических элементов на базе расчетно-экспериментального определения их напряженно-деформированных и предельных состояний устанавливаются критические зоны и критические точки в них, которые в конечном счете и инициируют процессы магистральных разрушений. При этом в качестве определяющих для последующих расчетно-экспериментальных оценок исходной и остаточной прочности и ресурса принимаются следующие характеристики истории нагружения: максимальная расчетная нагрузка $P_{\max}$; максимальная (или минимальная) расчетная температура $t_{\max}(t_{\min})$; время заданного режима нагружения τ_i ; общее время всех режимов и блоков режимов τ_{Σ} (временной ресурс). По этой истории устанавливаются дополнительные расчетные параметры — размахи усилий ΔP

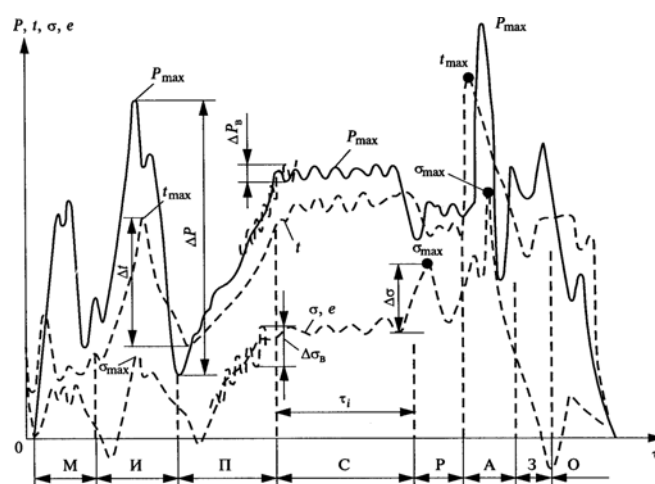


Рис. 1. Схема эксплуатационного нагружения и основные параметры эксплуатационных нагрузок

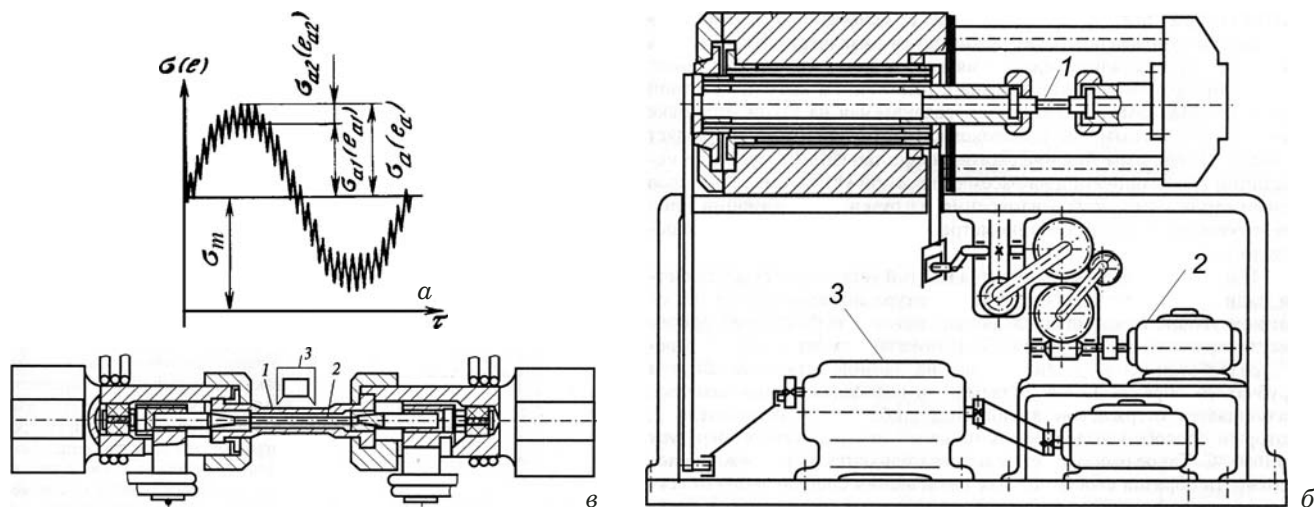


Рис. 2. Двухчастотный режим нагружения (а), испытательная машина для его воспроизведения (б) и схема установки образца в захватах с его нагревом (в)

и амплитуды усилий $P_a = \Delta P/2$, размахи температур Δt , размахи усилий высокочастотного нагружения ΔP_v .

Указанный характер нагружения свойственен элементам энергетического оборудования, лопаткам и дискам турбонасосных агрегатов авиационных и ракетных двигателей, а также элементам конструкций, в которых, как правило, низкочастотное нагружение связывается с основными эксплуатационными режимами, а высокочастотное нагружение является следствием колебаний (пульсаций) рабочего потока или воздействий побочных вибраций. Низкочастотные режимы в этом случае обусловлены пусками, остановками, испытаниями. Если в таком сложном, практически случайном эксплуатационном режиме для существенно отличающихся по частотам гармоник пренебречь влиянием сдвига фаз, то возможно проведение определенной аналогии между таким случайным и детерминированным полигармоническим процессами. Дальнейшее упрощение задачи схематизации реальной нерегулярной нагруженности за счет исключения из рассмотрения в полигармоническом процессе второстепенных гармоник позволяет прийти как к частным достаточно характерным двухчастотным режимам нагружения [1 – 3, 11], обусловленным наложением на основной процесс циклического (часто малоциклового) изменения напряжений σ_{a1} и их переменной составляющей более высокой частоты σ_{a2} (рис. 2, а).

Закономерности деформирования и разрушения при двухчастотном нагружении устанавливаются по результатам специальных экспериментальных исследований с применением электромеханических и электрогидравлических испытательных машин [12] с варьированием уровней амплитуд и частот основного (низкочас-

тотного) и дополнительного (высокочастотного) нагружений. При этом основными параметрами, характеризующими двухчастотные режимы нагружения, являются соотношения амплитуд и частот действующих напряжений, величины которых определяются эксплуатационными условиями нагружения [10 – 15].

Двухчастотный режим нагружения в серии экспериментальных исследований, результаты которых изложены ниже, был реализован на модернизированной испытательной машине типа МИР-С (рис. 2, б) [12], которая обеспечивает осевое нагружение образца 1 с помощью механического торсионного трансформатора, преобразующего крутильные колебания от низкочастотного силового привода 2 и высокочастотного вибрационного механизма 3 в продольные перемещения, нагружающие образец суммарной двухчастотной нагрузкой согласно представленному на рис. 2, а режиму. При повышенных температурах испытывали образец 1 трубчатой формы (рис. 2, в), внутри которого размещался стержневой нагреватель 2 из температуростойкого материала (дисилицид молибдена). Такое конструктивное решение оставляет нагретую поверхность образца открытой и доступной для размещения на ней высокотемпературного деформометра 3 для непосредственного измерения продольных деформаций на рабочей базе образца.

Сопротивление циклическому разрушению. Основой расчета циклической долговечности при действии циклических нагрузок является кривая усталости материала, параметры уравнения которой определяются характеристиками его механических свойств. В общем случае для области многоциклового усталости, когда амплитуды действующих напряжений не превышают предела

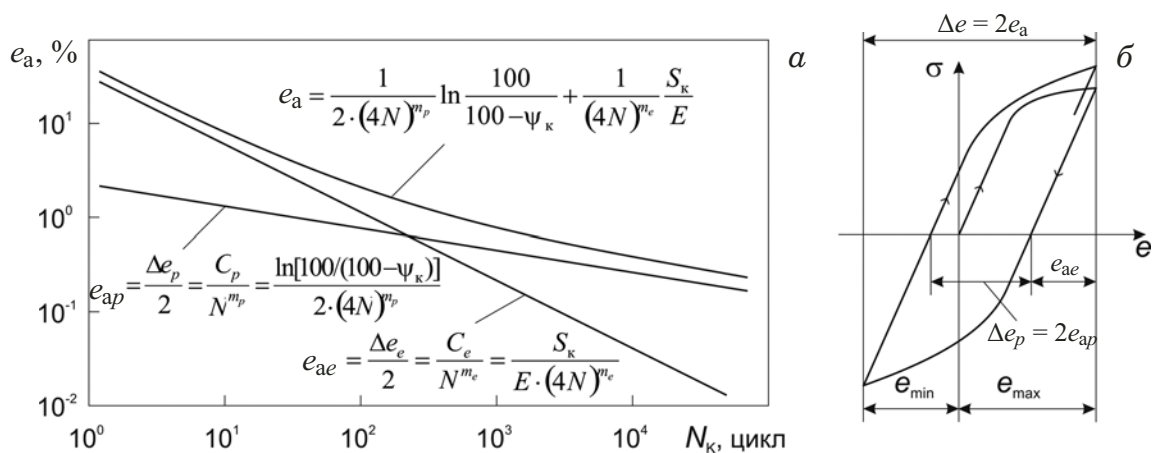


Рис. 3. Схема построения кривой малоциклового усталости (а) и диаграмма малоциклового деформирования (б)

упругости материала и пластические деформации практически отсутствуют, уравнение такой кривой усталости принимается в форме [1 – 9, 16]

$$\sigma_a^* N^{m_e} = C, \quad (1)$$

где σ_a^* — амплитуда приведенных циклических напряжений; N — число циклов до разрушения (образования трещины); m_e и C — константы материала.

В более широкой постановке при анализе зависимости числа циклов до разрушения от величины амплитуд действующих напряжений в рассмотрение вводятся полные амплитуды циклических деформаций e_a , состоящие из упругой e_{ae} и пластической e_{ap} составляющих. Тогда уравнение кривой усталости в широком диапазоне долговечностей принимает вид [2 – 5, 9, 16]

$$e_a = C_p \frac{1}{N^{m_p}} + C_e \frac{1}{N^{m_e}}, \quad (2)$$

где m_p , C_p и m_e , C_e — константы материала соответственно для пластической и упругой областей деформирования. Первый член правой части уравнения (2) является преобладающим для малого числа циклов нагружения ($N < 10^3$) — для области малоциклового усталости, а второй член — для числа циклов нагружения $N > 10^5$ — для области многоциклового усталости (см. рис. 3, а). Тем не менее оба рассматриваемых члена этого уравнения вносят свой вклад в расчет долговечности во всем ее диапазоне.

При этом циклическая долговечность N , характеризующаяся числом циклов до разрушения $N = N_k$, определяется для конкретных значений и историй изменения деформаций $e_a^{(k)}$ и $e_p^{(k)}$ по числу полуциклов нагружения k .

В общем случае уравнение кривой усталости строится по результатам испытаний при жест-

ком нагружении с заданной амплитудой деформаций ($e_a = \Delta e/2 = \text{const}$) для симметричного цикла (с коэффициентом асимметрии цикла деформаций $r_e = -1$). В этом случае в качестве базового параметра, характеризующего процесс циклического упругопластического деформирования, принимается обозначенный на диаграмме циклического упругопластического деформирования (рис. 3, б) размах упругопластических деформаций $\Delta e = 2e_a$ или $\Delta e = \Delta e_p + \Delta e_e$. Тогда $e_{ap} = \Delta e_p/2$ и $e_{ae} = \Delta e_e/2$, где Δe_p , Δe_e — размахи соответственно пластических и упругих деформаций. В соответствии с известной степенной зависимостью Коффина – Мэнсона типа выражения (1)

$$\Delta e_p N^{m_p} = C_p, \quad \Delta e_e N^{m_e} = C_e. \quad (3)$$

Если при этом принять [2, 3], что статическое разрушение при $\Delta e_p = e_k$ (e_k — истинная деформация при статическом разрушении) происходит за 1/4 часть цикла (т.е. при $N = 1/4$), то на основе выражения (3) получим

$$C_p = \frac{1}{2} \frac{e_k}{4^{m_p}}, \quad e_k = \ln \frac{100}{100 - \psi_k}, \quad (4)$$

где ψ_k — относительное сужение площади поперечного сужения в шейке образца при статическом разрыве. Тогда с учетом выражений (3) и (4) можно записать

$$e_{ap} = \frac{\Delta e_p}{2} = \frac{C_p}{N^{m_p}} = \frac{1}{2 \cdot (4N)^{m_p}} \ln \frac{100}{100 - \psi_k}. \quad (5)$$

Аналогично при статическом растяжении для $N = 1/4$ размах упругой деформации $\Delta e_e = S_k/E$,

где S_k — сопротивление статическому разрыву в шейке; E — модуль упругости. В этом случае

$$C_e = \frac{S_k}{E(4N)^{m_e}}, e_{ae} = \frac{\Delta e_e}{2} = \frac{C_e}{N^{m_e}} = \frac{S_k}{E(4N)^{m_e}}. \quad (6)$$

Поскольку $e_a = e_{ap} + e_{ae}$, то с учетом выражений (5) и (6) общее уравнение показанной на рис. 3, а кривой малоциклового усталости типа (2) будет иметь вид [2 – 9]

$$e_a = \frac{1}{2 \cdot (4N)^{m_p}} \ln \frac{100}{100 - \psi_k} + \frac{1}{(4N)^{m_e}} \frac{S_k}{E}. \quad (7)$$

Предельная пластическая деформация ψ_k в шейке образца, сопротивление разрыву S_k в шейке и модуль упругости E определяются при стандартных испытаниях на статическое растяжение.

В практике инженерных расчетов циклической долговечности в зависимости от наличия экспериментальных данных и условий нагружения используется [2, 3] ряд форм представления уравнений кривых малоциклового усталости. Если местные условные упругие напряжения $\sigma_{\max}^*$, σ_a^* и σ_m^* ($\sigma_a^* = e_a E$, E — модуль упругости) от эксплуатационных силовых и температурных нагрузок в конструкции определены экспериментально или из решения упругой или упругопластической задачи, а $\sigma_{\max}^* \leq \sigma_{0,2}^t$, то независимо от циклических свойств материала разрушающие амплитуды σ_a^* условных упругих напряжений при заданном числе циклов до разрушения N или число циклов до разрушения N при заданной разрушающей амплитуде σ_a^* по критерию усталостного разрушения (жесткое нагружение) при $N \leq 10^6$ в первом приближении можно определить по уравнению:

$$\sigma_a^* = \frac{E^t}{(4N)^{m_p}} 0,5 \ln \frac{100}{100 - \psi_f^t} + \frac{\sigma_{-1}^t}{1 + \frac{\sigma_{-1}^t}{\sigma_B^t} \frac{1+r}{1-r}}, \quad (8)$$

где σ_{-1}^t — предел выносливости конструкционных материалов в исходном состоянии или после заданной стадии эксплуатации (в том числе на момент определения остаточного ресурса); m_p — характеристика материала, зависящая от предела прочности σ_B^t ; при $\sigma_B^t \leq 700$ МПа значения $m_p = 0,5$ и $\sigma_{-1}^t = 0,45\sigma_B^t$.

При отсутствии экспериментальных данных в диапазоне $700 \leq \sigma_B^t \leq 1200$ МПа предел выносливости определяется как $\sigma_{-1}^t = K_{-1}\sigma_B^t$. Если $300 \leq \sigma_B^t \leq 700$ МПа, то $K_{-1} = 0,45$, а если $700 \leq \sigma_B^t \leq 1200$ МПа, то $K_{-1} = 0,4 - 0,0002(\sigma_B^t - 700)$.

При $\sigma_B^t \leq 1200$ МПа значение $\psi_f^t = \psi_k^t$ для $\psi_k^t \leq 30\%$ и $\psi_f^t = 15 + 0,5\psi_k^t$ для $\psi_k^t > 30\%$.

Для оценки величин σ_a^* и N в более широком спектре описываемых выражением (2) условий нагружения по критерию усталостного разрушения при $N \leq 10^{10}$ в первом приближении можно использовать выражение

$$\sigma_a^* = \frac{E^t}{(4N)^{m_p} + (1+r^*)/(1-r^*)} 0,5 \ln \frac{100}{100 - \psi_f^t} + \frac{\sigma_B^t}{(4N)^{m_e} + (1+r)/(1-r)}, \quad (9)$$

где m_p , m_e — характеристики материала, определяемые экспериментально. При отсутствии соответствующих экспериментальных данных о величинах m_p и m_e можно принимать $m_p = 0,5$ при $\sigma_B^t \leq 700$ МПа и $m_p = 0,36 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_B^t$ при $700 \leq \sigma_B^t \leq 1200$ МПа; $m_e = 0,132 \lg S_k^t / \sigma_{-1}^t$; $S_k^t = \sigma_B^t (1 + 1,4 \cdot 10^{-2} \psi_k)$.

При уточненной оценке циклической долговечности разрушающие амплитуды условных упругих напряжений σ_a^* при заданном числе циклов N или число циклов до разрушения N при заданной амплитуде условных упругих напряжений σ_a^* по критерию разрушения при жестком нагружении согласно (2) и (7) определяются по выражению

$$\sigma_a^* = \frac{E^t}{(4N)^{m_p} + (1+r^*)/(1-r^*)} 0,5 \ln \frac{100}{100 - \psi_f^t} + \frac{S_k^t}{(4N)^{m_e} + (1+r)/(1-r)}, \quad (10)$$

где $S_k^t = \sigma_B^t (1 + 1,4 \cdot 10^{-2} \psi_k)$ — сопротивление отрыву в шейке. При $\sigma_B^t \leq 1200$ МПа значение $\psi_f^t = \psi_k^t$ для $\psi_k^t \leq 30\%$ и $\psi_f^t = 15 + 0,5\psi_k^t$ для $\psi_k^t > 30\%$; $\sigma_{-1}^t = 0,45\sigma_B^t$.

Выражения типа (8) – (10) используются для расчета разрушающего числа циклов N или разрушающих амплитуд условных упругих напряжений σ_a^* (деформаций e_a). Допускаемые значения параметров $[N]$ и $[\sigma_a^*]$ определяются путем введения в выражения (8) – (10) коэффициентов запасов по долговечности n_N и напряжениям n_{σ^*} [2, 3, 10], причем при отсутствии специальных данных принимаются значения $n_N = 10$ и $n_{\sigma^*} = 2$.

Долговечность при одночастотном нагружении. В целях установления закономерностей влияния амплитудно-частотных характеристик двухчастотного нагружения на циклическую долговечность путем сопоставления параметров режимов с соответствующей им нагруженностью в условиях одночастотного нагружения был выполнен цикл экспериментов по определению по выражениям (1) – (10) одночастотной долго-

вечности для трех различных по циклическим свойствам типов конструкционных материалов — низколегированной циклически стабильной котельной стали 22К, циклически разупрочняющейся хромомолибденованадиевой стали 12Х2МФА и циклически упрочняющейся хромоникелевой нержавеющей стали Х18Н10Т. Полученные при испытаниях на статический разрыв при температуре $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ значения базовых характеристик механических свойств указанных материалов приведены в таблице.

Испытания лабораторных образцов при циклическом нагружении с частотой 1 цикл/мин (0,0167 Гц) в жестком режиме позволили построить исходные кривые малоциклового усталости указанных сталей. Обработка полученных в экспериментах данных показала, что наилучшим образом эти кривые можно описать в виде известного [2, 16] выражения Мэнсона с подстановкой в него также полученных в этих экспериментах механических свойств материалов:

$$\sigma_a^* = \frac{E^t}{2} \left(\frac{\varepsilon_n}{N} \right)^{m_p} + \frac{E^t}{2} \left(\frac{3,5\sigma_b}{E^t} \right) \left(\frac{1}{N} \right)^{m_e}. \quad (11)$$

Полученные результаты для трех исследованных сталей приведены на рис. 4. Сплошная красная линия соответствует расчету по выражению (11), красные точки — экспериментальным данным по циклическим испытаниям, пунктирные линии — расчетам по выражениям (8) — черный пунктир, (9) — синий пунктир и (10) — красный пунктир. Из рис. 4 следует, что выражение (11) наиболее близко описывает полученные экспериментальные данные, результаты вычислений по выражениям (8)–(10) с расчетными значениями входящих в них параметров — удовлетворительно. На основании этого в качестве базового уравнения для описания кривой усталости при одночастотном нагружении принимается выражение (11) с входящими в него параметрами, полученными в соответствующих экспериментах.

Долговечность при варьировании соотношения амплитуд двухчастотного нагружения. На основе результатов экспериментальных исследований долговечности выполнен анализ ее изменения при двухчастотном нагружении в сравнении с равным по суммарным амплитудам циклической деформации одночастотным нагружени-

ем. Он показал, что кривые малоциклового усталости для сталей 22К, 12Х2МФА и Х18Н10Т при температуре $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, построенные по значениям амплитуды суммарных e_a деформаций ($e_a = e_{a1} + e_{a2}$, где e_{a1} и e_{a2} — амплитуды низкочастотных и высокочастотных деформаций) для жесткого режима двухчастотного нагружения (см. рис. 2, а) при уровнях наложенных деформаций $e_{a2} = 0,035\%$ (зеленые линии) и $e_{a2} = 0,07\%$ (синие линии) с пересчетом их в условные упругие напряжения ($\sigma_a^* = e_a E$, E — модуль упругости) и соотношении частот $f_2/f_1 = 1500$, расположены значительно левее (рис. 5) соответствующих равным величинам суммарной деформации e_a одночастотных кривых малоциклового усталости (красные линии). Это свидетельствует о значительном снижении долговечности материала в условиях воздействия (наложения на основной процесс деформирования) дополнительных циклических нагрузок (деформаций) повышенной по сравнению с основным нагружением частоты.

Фундаментальные исследования сопротивления малоциклового разрушению показали [2–9, 12–14], что в общем случае для уточненных расчетов долговечности в условиях циклического упругопластического нагружения может быть использована гипотеза линейного суммирования в цикле усталостных d_f и статических d_s повреждений ($d_\Sigma = d_f + d_s$), выраженных через деформационные характеристики этого процесса. В частности, усталостная составляющая повреждения за один цикл d_f определяется по кривой стационарного малоциклового нагружения (например, кривой e_a на рис. 3, а) для текущего времени τ и заданной температуры t как $d_f = 1/N(e_a, t, \tau)$, а статическая составляющая — как отношение односторонне накопленной в этом цикле необратимой пластической деформации e_n к располагаемой пластичности материала $\varepsilon_{t\tau} = 1/\{\ln[1/(1 - \psi_{t\tau})]\}$, определенной в этих же условиях при длительном статическом нагружении ($\psi_{t\tau}$ — относительное поперечное сужение).

При двухчастотном режиме нагружения дополнительная составляющая усталостного повреждения от действия высокочастотной амплитуды наложенной деформации e_{a2} в каждом из этих циклов с учетом их переменной асимметрии $r(n_2)$ по числу высокочастотных циклов n_2 находится [11–14, 17] как $d_{f2} = 1/N_2[e_{a2}, t, \tau, r(n_2)]$.

Характеристики механических свойств исследуемых материалов

Материал	σ_y , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	E , МПа	S_K , МПа	ψ_K , %
Сталь 22К	130,0	171,1	444,2	$1,57 \cdot 10^5$	880,9	43,2
12Х2МФА	369,8	465,0	556,2	$1,86 \cdot 10^5$	1057,9	54,8
Х18Н10Т	96,9	168,6	398,3	$1,83 \cdot 10^5$	455,2	56,6

Тогда общее накопленное по числу основных низкочастотных циклов n повреждение D_Σ до момента разрушения (образования трещины) N_T составит интегральную (в связи с переменностью по числу циклов и времени нагружения определяющих деформационных параметров) сумму указанных выше поцикловых составляющих повреждения:

$$D_\Sigma = \int_0^{N_T} \frac{1}{N[e_a(n, t, \tau)]} dn + \int_0^{N_{T2}} \frac{1}{N_2[e_{a2}, t, \tau, r(n_2)]} dn_2 + \int_0^{N_T} \frac{e_n}{\varepsilon_{\tau n}} dn. \quad (12)$$

При этом число циклов до разрушения по низкой N_T и высокой N_{T2} частотам f_1 и f_2 , а также текущие значения чисел циклов $n \equiv n_1$ и n_2 нагружения связаны между собой очевидными соотношениями $N_T = N_{T2}(f_1/f_2)$ и $n = n_2(f_1/f_2)$. При обратном решении уравнения (12) разрушающее число циклов N_T в таких условиях нагружения может быть определено из условия достижения полным накопленным повреждением предельного уровня $D_\Sigma = 1,0$ [10 – 13].

В случае нагружения как с постоянными амплитудами напряжений (мягкое нагружение), так и с постоянными амплитудами деформаций (жесткое нагружение) критериальное выражение (12) учитывает не только повреждения от высокочастотных циклов, но и кинетику амплитуды упругопластической деформации e_a по параметру числа циклов нагружения, описываемую соответствующими температурно-временными зависимостями [2, 4, 9, 12 – 14, 17], а также ее особенности в связи с наложением высокочастотной составляющей напряжений (деформаций), стимулирующей развитие низкочастотной упругопластической деформации [2].

Наряду с изложенным выше методом оценки долговечности при двухчастотном нагружении на основе критерия суммирования выраженных через деформационные характеристики повреждений эффект снижения двухчастотной долговечности N_2 по сравнению с эквивалентной по нагруженности одночастотной долговечностью N_1 (см. рис. 5) может быть определен по соотношению частот и амплитуд высокочастотной и низкочастотной составляющих процесса нагружения [2, 3, 11, 15]:

$$N_1 = N_2(f_2/f_1)^{k_N(e_{a2}/e_a)} \\ \text{или } N_1 = N_2(f_2/f_1)^{k_N(\sigma_{a2}^*/\sigma_a^*)}, \quad (13)$$

где e_{a2} и σ_{a2}^* , а также e_a и σ_a^* — амплитудные значения высокочастотных деформаций и соответ-

ствующих им условных упругих напряжений ($\sigma_{a2}^* = e_{a2}E$, $\sigma_a^* = e_aE$, E — модуль упругости), а также их суммарные (вместе с низкочастотными) величины соответственно.

Уравнения (13) предполагают наличие линейной (отображаемой прямой линией в полулогарифмических координатах) зависимости между логарифмом отношения N_2/N_1 и отношением e_{a2}/e_a (σ_{a2}^*/σ_a^*). На рис. 6 приведены зависимости, построенные с использованием выражений (13) и экспериментальных данных о долговечностях при одночастотном и двухчастотном режимах нагружения (см. рис. 5). Видно, что прямые линии, соответствующие испытанным образцам из сталей 22К, 12Х2МФА и Х18Н10Т (сплошные линии) при жестком режиме двухчастотного нагружения с различным соотношением амплитуд высокочастотной и суммарной низкочастотной деформации (условных упругих напряжений), удовлетворительно соответствуют экспериментальным результатам. При этом для стали 22К величина коэффициента снижения долговечности в выражениях (13) составляет $k_N = 0,7$ (см. рис. 6, а, красная сплошная линия и круглые точки), для стали 12Х2МФА — $k_N = 1,2$ (см. рис. 6, б, синяя сплошная линия и треугольные точки), а для стали Х18Н10Т — $k_N = 1,9$ (см. рис. 6, в, зеленая сплошная линия и квадратные точки).

Коэффициент k_N определен исходя из предположений о средних значениях соответствующих экспериментальных данных. Если k_N принять по выпадающим из общего набора точкам, т.е. с запасами в сторону снижения долговечности (см. рис. 6, а – в, пунктирные линии), то для стали 22К он составит $k_N = 0,9$ (см. рис. 6, а, красная пунктирная линия), для стали 12Х2МФА — $k_N = 1,6$ (см. рис. 6, б, синяя пунктирная линия), для стали Х18Н10Т — $k_N = 2,4$ (см. рис. 6, в, зеленая пунктирная линия). Такие значения коэффициентов снижения долговечности k_N при двухчастотном нагружении использовались в соответствующих расчетах [2, 3]. На рис. 6, г для сравнения приведены расчетные зависимости по выражению (13) для всех трех испытанных сталей.

Следует заметить, что выражения (13) удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным лишь при отношении $e_{a2}/e_a \approx 0,2 - 0,3$ (см. рис. 5 и 6). При увеличении этого отношения расчетное значение снижения долговечности оказывается завышенным, а при превышении показателем степени в указанных выражениях $k_N(e_{a2}/e_a)$ определенного «критического» значения результаты вычислений могут оказаться противоречащими физическому смыслу процесса циклического деформирования. Это об-

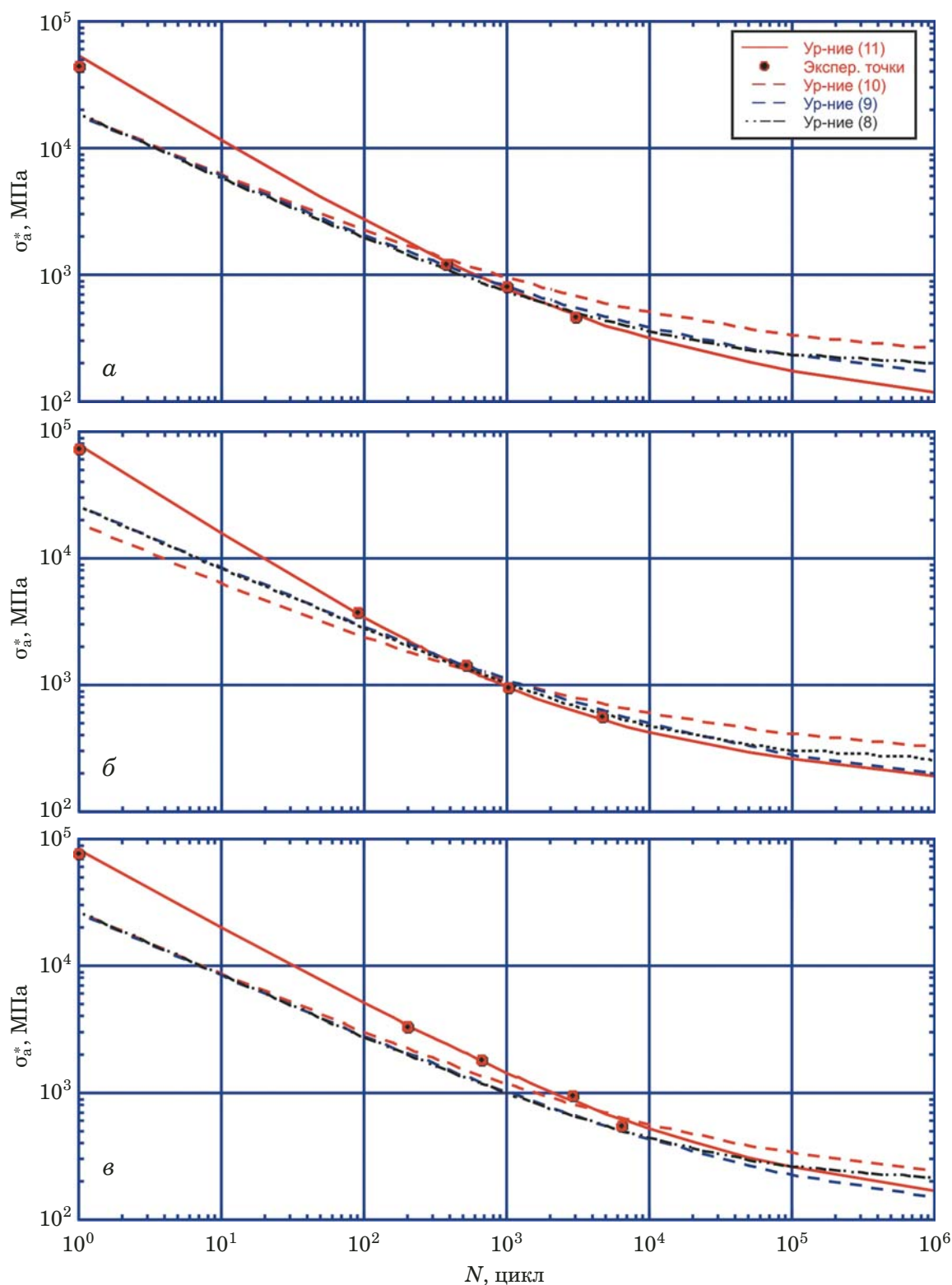


Рис. 4. Расчетно-экспериментальные кривые усталости для одночастотного нагружения образцов из сталей 22К (а), 12Х2МФА (б) и Х18Н10Т (в)

стоятельство требует введения следующих ограничений на использование выражений (13):

отношение амплитуд напряжений $0 < \sigma_{a2}^* / \sigma_a^* < 0,3$;

абсолютное значение максимального и минимального напряжений при нагружении с наложе-

нием высокочастотных напряжений $\leq (0,2 \cdot 10^{-2} \times E^t + \sigma_{0,2}^t)$;

отношение частот наложенного вибрационного и основного циклического нагружения $f_2/f_1 \leq 5 \cdot 10^5$;

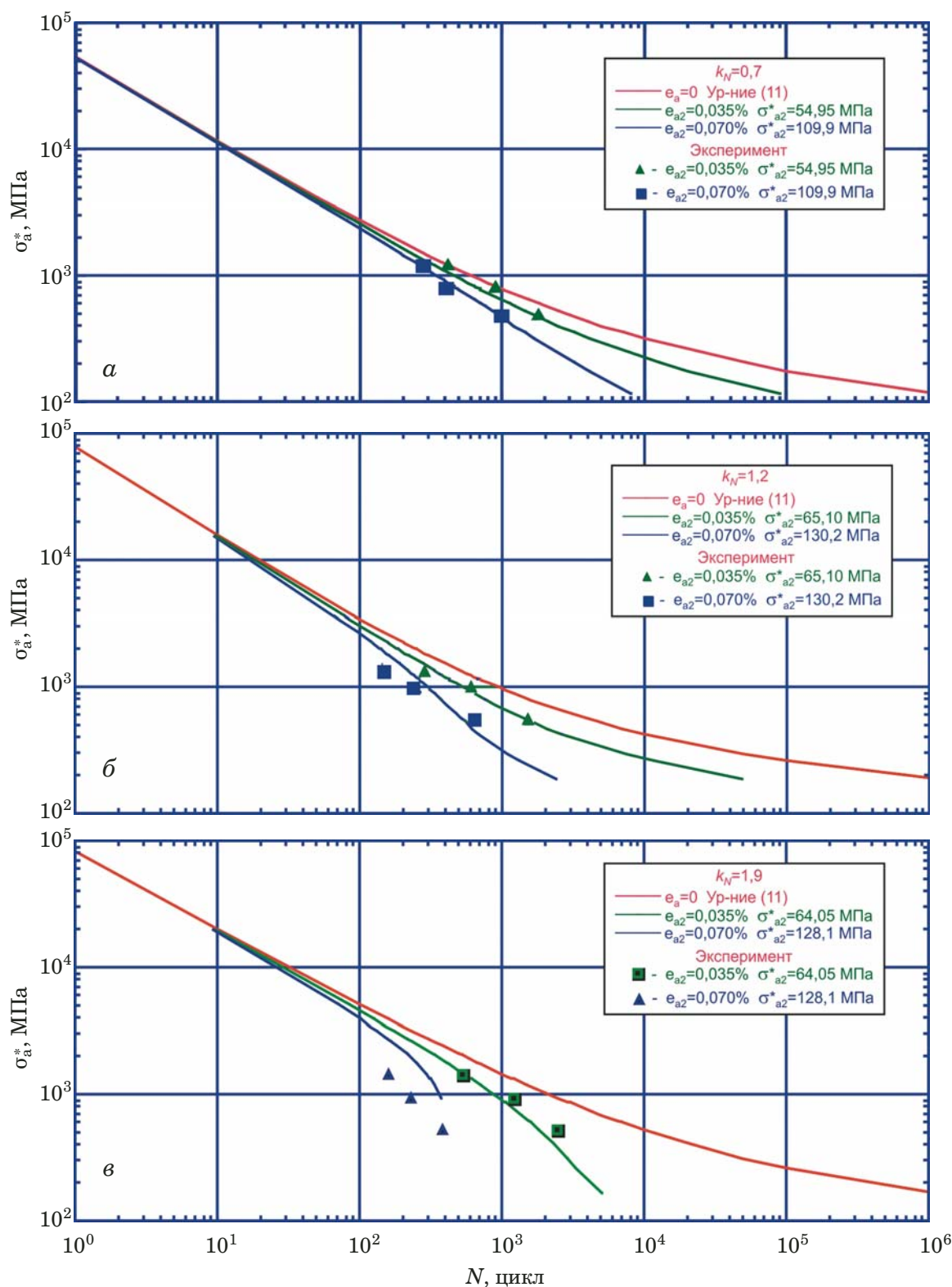


Рис. 5. Расчетные кривые усталости и экспериментальные данные (точки) для сталей 22К (*a*), 12Х2МФА (*б*) и Х18Н10Т (*в*) при одночастотном (красная кривая) и двухчастотном с $f_2/f_1 = 1500$ малоцикловом нагружении (e_{a2} равно 0,035 % — квадратные точки и 0,07 % — треугольные точки)

число циклов с амплитудой наложенных высокочастотных напряжений (см. рис. 2, *a*) $\sigma_{a2}^* > 10$ ($f_2/f_1 > 10$).

Таким образом, выражения (13) при определенных ограничениях могут быть использованы

для оценки долговечности при двухчастотных режимах нагружения. Исследования выполнены для трех различных по циклическим свойствам сталей (циклически стабильной стали 22К, циклически разупрочняющейся стали 12Х2МФА и

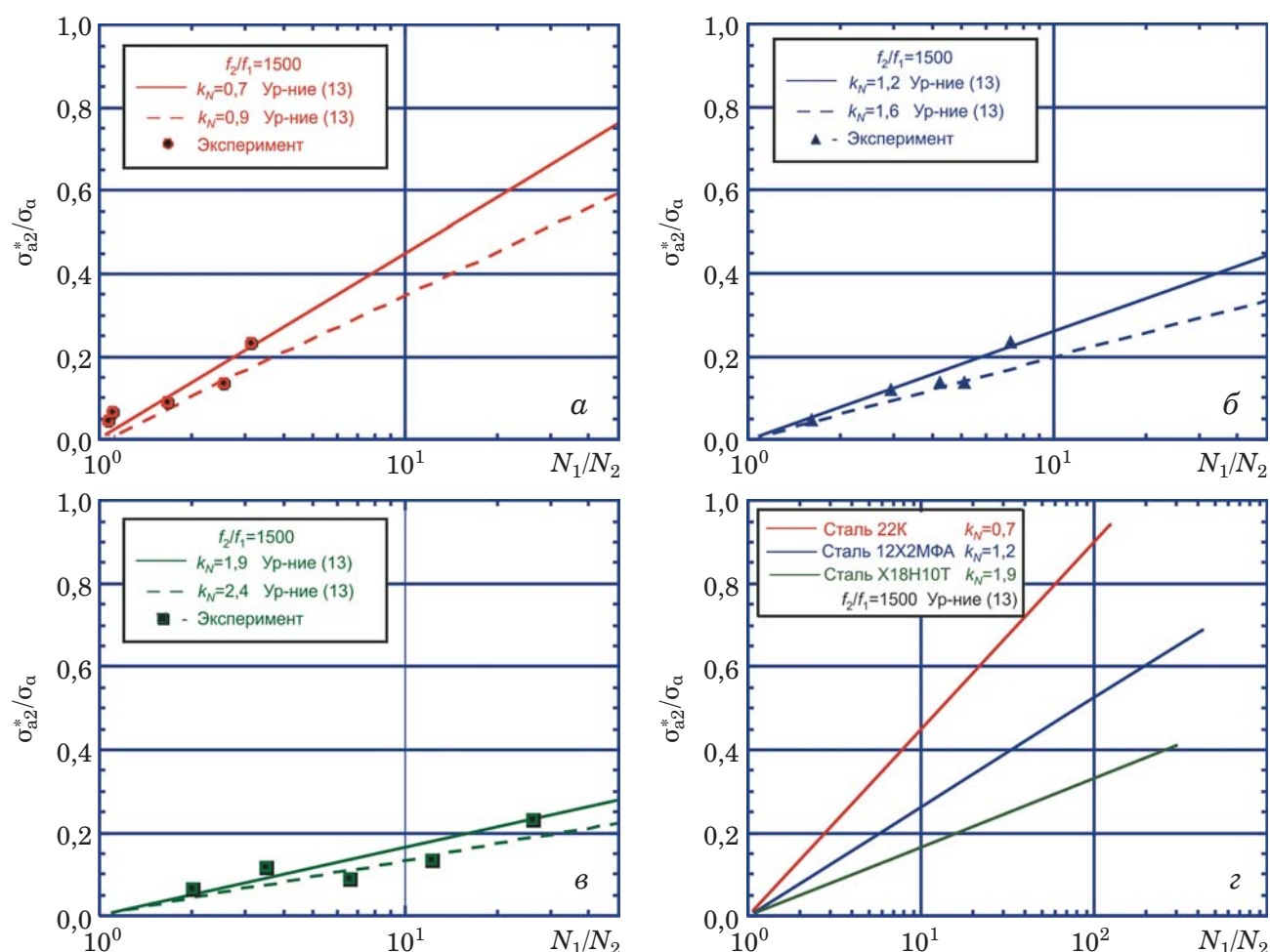


Рис. 6. Изменения долговечности при различных соотношениях низкочастотной и высокочастотной амплитуд условных упругих напряжений двухчастотного режима нагружений для сталей 22К (а), 12Х2МФА (б) и Х18Н10Т (в) и их сопоставление (з)

циклически упрочняющейся стали Х18Н10Т) при определенных значениях отношения амплитуд σ_{a2}^*/σ_a (e_{a2}/e_a) и частот f_2/f_1 складываемых гармоник (см. рис. 2, а).

Таким образом, двухчастотное нагружение с широкой вариацией соотношений амплитуд и частот низкочастотной и высокочастотной составляющих циклической деформации сопровождается изменением диаграмм циклического деформирования, условий накопления повреждений и снижением долговечности. Выполнен расчетно-экспериментальный анализ влияния соотношения амплитуд низкочастотного и наложенного высокочастотного нагружений при двухчастотных режимах изменения напряжений на циклическую долговечность. Он показал, что наложение высокочастотной составляющей циклической деформации на основной процесс малоциклового нагружения приводит к существенному снижению циклической долговечности, причем тем в большей степени, чем выше уровень соотношений амплитуд и частот складываемых гармонических процессов приложения нагрузки.

Использование степенного выражения типа (13) в целях первичной оценки изменения долговечности в этих условиях наряду с уточненным подходом к анализу суммирования повреждений и определением условий достижения ими предельного состояния с учетом определенных ограничений удовлетворительно описывают эффект снижения числа циклов до разрушения и позволяют выполнить количественный анализ этого эффекта для определенного диапазона соотношений амплитуд двухчастотного нагружения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Когаев В. П.** Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
2. **Махутов Н. А.** Конструкционная прочность, ресурс и технологическая безопасность. В 2-х ч. Ч. 1. Критерии прочности и ресурса. — Новосибирск: Наука, 2005. — 494 с.
3. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002-86 — Правила и нормы в атомной энергетике). — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с.
4. Проблемы прочности и безопасности водо-водяных энергетических реакторов. Сер. Исследования напряжений и прочности ядерных реакторов. — М.: Наука, 2008. — 446 с.

5. Несущая способность парогенераторов водо-водяных энергетических реакторов. Сер. Исследования напряжений и прочности ядерных реакторов. — М.: Наука, 2003. — 440 с.
6. **Махутов Н. А.** Безопасность и риски: системные исследования и разработки. — Новосибирск: Наука, 2017. — 724 с.
7. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Функционирование и развитие сложных народнохозяйственных, технических, энергетических, транспортных систем, систем связи и коммуникаций. Раздел 1. Теоретические основы безопасного функционирования сложных технических систем. — Москва: МГФ «Знание», 1998. — 448 с.
8. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Функционирование и развитие сложных народнохозяйственных, технических, энергетических, транспортных систем, систем связи и коммуникаций. Раздел 2. Обеспечение безопасного функционирования сложных технических систем на разных этапах жизненного цикла. — Москва: МГФ «Знание», 1998. — 416 с.
9. Напряженно-деформированные состояния ЖРД. Сер. Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей. — М.: Наука, 2013. — 646 с.
10. **Гаденин М. М.** Оценка влияния режимов нагружения на условия достижения предельных состояний и назначение запасов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 65 – 70.
11. **Гаденин М. М.** Исследование повреждаемости и долговечности при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 44 – 52.
12. Уравнения состояния при малоцикловом нагружении. — М.: Наука, 1981. — 245 с.
13. **Гаденин М. М.** Особенности развития деформаций и накопления повреждений при двухчастотном малоцикловом нагружении и повышенных температурах / Машиноведение. 1976. № 1. С. 69 – 77.
14. **Makhutov N., Romanov A., Gadenin M.** High temperature low-cycle fatigue resistance under superimposed stresses at two frequencies / *Fatigue of Engineering Materials and Structures*. 1979. Vol. 1. N 3. P. 281 – 285.
15. **Гаденин М. М.** Изменение сопротивления малоцикловому деформированию и разрушению в связи с двухчастотностью процесса нагружения / Тезисы докладов XIII научно-технической конференции «Проблемы надежности и долговечности элементов конструкций в машиностроении и стройиндустрии». — Свердловск: Свердловский областной Совет НТО, 1978. С. 5 – 6.
16. **Мэнсон С.** Температурные напряжения и малоцикловая усталость / Пер. с англ. — М.: Машиностроение, 1974. — 344 с.
17. **Гаденин М. М.** Кинетика деформаций и накопления повреждений в связи с формой циклов упругопластического нагружения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 61 – 65.
2. **Makhutov N. A.** Structural strength, resource and engineering safety. In 2 parts. Part 1. Strength and resource criteria. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 494 p. [in Russian].
3. PNAE G-7-002-86. Rules and norms in nuclear energetics. Strength calculation norms for equipment and pipelines of nuclear engine installations. — Moscow: Énergoatomizdat, 1989. — 525 p. [in Russian].
4. Strength and safety problems of water-moderated power reactors. The series “Researches of stresses and strength of nuclear reactors”. — Moscow: Nauka, 2008. — 446 p. [in Russian].
5. Carrying capability of steam generators of water-moderated power reactors. The series “Researches of stresses and strength of nuclear reactors”. — Moscow: Nauka, 2003. — 440 p. [in Russian].
6. **Makhutov N. A.** Safety and risks: system researches and developments. — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 724 p. [in Russian].
7. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. Functioning and development of complex economic, technical, power, transport systems, communication systems and service lines. Part 1. Theoretical bases of safe functioning of complex technical systems. — Moscow: MGF “Znanie”, 1998. — 448 p. [in Russian].
8. Safety of Russia. Legal, social-economic and scientifically-engineering aspects. Management of service resource for highly risks objects. Functioning and development of complex economic, technical, power, transport systems, communication systems and service lines. Part 2. Maintenance of safe functioning of complex technical systems at different stages of life cycle. — Moscow: MGF “Znanie”, 1998. — 416 p. [in Russian].
9. Stress-strain states of liquid-fuel rocket engines. The series “Researches of rocket engines stresses and strength”. — Moscow: Nauka, 2013. — 646 p. [in Russian].
10. **Gadenin M. M.** Assessing the effect of loading on the terms of attaining the ultimate state of stocks and the assignment of the reserves / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 10. P. 65 – 70 [in Russian].
11. **Gadenin M. M.** Damage and life-time research of the structures in conditions of single- and two-frequency loading modes using strain and energy approaches / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 6. P. 44 – 52 [in Russian].
12. The state equations at a low-cycle loading. — Moscow: Nauka, 1981. — 245 p. [in Russian].
13. **Gadenin M. M.** Peculiarities of strains evolution and damages accumulation at two-frequency low-cycle loading and heightened temperatures / *Mashinovedenie*. 1976. N 1. P. 69 – 77.
14. **Makhutov N., Romanov A., Gadenin M.** High temperature low-cycle fatigue resistance under superimposed stresses at two frequencies / *Fatigue of Engineering Materials and Structures*. 1979. Vol. 1. N 3. P. 281 – 285.
15. **Gadenin M. M.** Resistance change to low-cycle deformation and fracture for two-frequency process of a loading / Abstracts of the XIII scientific conference “Problems of reliability and durability of structural elements in the engineering and construction industry”. — Sverdlovsk: Sverdlovskii oblastnoi Sovet NTO, 1978. P. 5 – 6 [in Russian].
16. **Gadenin M. M.** Thermal stress and low-cycle fatigue. — Moscow: Mashinostroenie, 1974. — 344 p. [Russian translation].
17. **Gadenin M. M.** Kinetics of strains and damages accumulation as a result of elastoplastic loading cycle form / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 10. P. 61 – 65.

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-61-67

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

© Валерий Алексеевич Ерышев

Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, Россия; e-mail: gsx@tltsu.ru

*Статья поступила 25 апреля 2018 г. Поступила после доработки 25 апреля 2018 г.
Принята к публикации 14 июня 2018 г.*

Исследованы механические свойства сложного композитного материала, который образуют сталь и затвердевший бетон. Предложена методика оперативного контроля качества новых эффективных бетонов и арматуры, в том числе в производственных условиях, включающая определение прочностных, деформационных характеристик материалов, а также сил сцепления, обуславливающих их совместную работу под нагрузкой. Представлена конструкция мобильной установки, в которой за счет реверса можно изменять направление действия нагрузки и испытывать армированный элемент установленной формы как на растяжение, так и на сжатие; при этом сокращается номенклатура испытательного оборудования, количество форм для изготовления образцов бетона. По усилиям образования трещин в бетоне, когда нарушается совместная работа бетона и арматуры, определяют значения собственных напряжений и величину деформаций от усадки бетона. Установлена аналитическая связь между усилиями и деформациями железобетонного образца с центральным армированием при осевом растяжении и сжатии с учетом деформаций и напряжений в арматуре и бетоне от усадки бетона. Представлены результаты экспериментальных исследований, включающие: диаграммы бетона на растяжение; диаграммы развития осевых деформаций с увеличением нагрузки при центральном нагружении армированных элементов. Разработана методика учета напряжений и деформаций от усадки бетона в расчетах железобетонных конструкций. Дана оценка эффективности аналитических выражений, устанавливающих связь между напряжениями и деформациями на диаграммах материалов для расчетов железобетонных конструкций по деформационной модели.

Ключевые слова: армированный элемент; диаграммы материалов; экспериментальные исследования; расчетные зависимости.

METHODOLOGY OF STUDYING THE MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS (REINFORCED CONCRETE)

© Valery A. Eryshev

Togliatti State University, Tolyatti, Russia; e-mail: gsx@tltsu.ru

Received April 25, 2018. Revised April 25, 2018. Accepted June 14, 2018.

The mechanical properties of a complex composite material formed by steel and hardened concrete, are studied. A technique of operative quality control of new credible concrete and reinforcement, both in laboratory and field conditions is developed for determination of the strength and strain characteristics of materials, as well as cohesion forces determining their joint operation under load. The design of the mobile unit is presented. The unit provides a possibility of changing the direction of loading and testing the reinforced element of the given shape both for tension and compression. Moreover, the nomenclature of testing equipment and the number of molds for manufacturing concrete samples substantially decrease. Using the values of forcing resulting in concrete cracking when the joint work of concrete and reinforcement is disrupted the values of the inherent stresses and strains attributed to the concrete shrinkage are determined. An analytical relationship between the forces and deformations of the reinforced concrete sample with central reinforcement is derived for axial tension and compression, with allowance for strains and stresses in the reinforcement and concrete resulted from concrete shrinkage. The results of experimental studies are presented, including tension diagrams and diagrams of developing axial deformations with an increase in the load under the central loading of the reinforced elements. A methodology of accounting for stresses and deformations resulted from concrete shrinkage is developed. The applicability of the derived analytical relationships between stresses and deformations on the material diagrams to calculations of the reinforced concrete structures in the framework of the deformation model is estimated.

Keywords: reinforced element; material diagrams; experimental studies; calculated dependencies.

Индустрия строительных материалов реформируется, становится восприимчивой к инновациям, которые вытесняют с рынка устаревшие технологии строительства, и приводит к появлению новых востребованных временем конструктивных решений и эффективных материалов, в том числе композитных. Выгодное сочетание в композите физико-механических характеристик двух или нескольких материалов обеспечивает необходимые для проектирования конструкций свойства. Известно, что сталь и затвердевший бетон образуют сложный композитный материал — железобетон. В настоящее время налажен промышленный широкомасштабный выпуск неметаллической стеклопластиковой арматуры, которую получают из тонких стекловолокон с помощью связующих пластиков из синтетических смол. Использование наносиликатов обеспечивает получение ультравысокопрочных бетонов с прочностью на сжатие свыше 250 МПа, а применение специальной технологии реактивных порошковых композитов — с гораздо большей прочностью (современные нормативные документы устанавливают расчетные сопротивления на сжатие менее 100 МПа). Современное представление о прочности и деформативных характеристиках материалов основано главным образом на результатах испытаний стандартных образцов материалов: бетона — при осевом нагружении напряжениями сжатия образцов призм, при растяжении образцов в форме восьмерок; арматуры — при испытании образцов на разрывной машине. По опытным данным строят диаграммы деформирования материалов, устанавливающие зависимость напряжений от деформаций, при статическом нагружении образцов вплоть до разрушения. Достоверная оценка данных эксперимента — необходимое условие назначения расчетных сопротивлений материала для предельных состояний по прочности на сжатие (растяжение) и начальных модулей упругости на линейном участке деформирования. Кроме того, эта оценка является критерием истинности принимаемых физических моделей для расчета конструкций [1, 2]. Деформационный метод расчета железобетонных конструкций с использованием диаграмм деформирования стальной арматуры и бетона в последние годы приобрел статус приоритетного [3 – 5]. С накоплением опытных данных в нормативных документах актуализируются значения расчетных сопротивлений арматуры и бетонов по прочности на сжатие и растяжение. Прочность сцепления арматуры с бетоном оценивается сопротивлением выдергиванию арматурного стержня, заделанного в массиве монолитного бетона. Для проведения комплекса испытаний необходимо иметь в наличии пресс на сжатие, пресс

на растяжение с концевыми захватами для арматуры и образцов бетона, стенд для выдергивания арматурного стержня из бетона, а также опалубку для изготовления образцов разной формы.

Для внедрения в практику проектирования новых эффективных композитных материалов необходимо разработать метод оперативного контроля, в том числе в производственных условиях, включающего комплексную методику определения не только прочностных, деформационных характеристик компонентов, а также сил сцепления, обуславливающих их совместную работу под нагрузкой. Кроме того, бетоны после изготовления конструкций при переходе из жидкой в твердую фазу подвергаются усадке, а при наличии связей бетона с арматурой деформации усадки хотя и уменьшаются, но в бетоне возникают собственные напряжения растяжения, в арматуре — напряжения сжатия. При проведении испытаний железобетонных конструкций усадочные деформации и напряжения остаются вне поля зрения экспериментатора. Между тем параметры от нагрузки суммируются с параметрами от усадки бетона, которые оказывают существенное влияние на величину предельных значений напряжений и деформаций материалов. Вопрос учета собственных напряжений от усадки бетона в расчетах железобетонных конструкций остается в настоящее время нерешенным.

На основании экспериментально-теоретических исследований установлено, что для оперативного определения предельных значений деформаций и напряжений непосредственно перед разрушением бетона и последующего построения по аналитическим зависимостям диаграмм деформирования бетона достаточно проводить статические испытания на центральное сжатие и растяжение армированных элементов одного определенного размера (механические характеристики арматуры определяются отдельно). При такой методике исследования сокращаются номенклатура испытательного оборудования, количество форм для изготовления образцов бетона, а по значениям усилий образования и развития трещин в бетоне, когда нарушается совместная работа бетона и арматуры, можно оценить силы сцепления между компонентами и определить значения собственных напряжений и величину деформаций от усадки бетона.

Силовое оборудование и образцы для испытаний. Разработана и изготовлена мобильная установка, позволяющая за счет реверса изменять направление действия нагрузки и испытывать образцы материала как на растяжение, так и на сжатие (рис. 1, а).

Установка для испытаний состоит из четырех плит (траверс), перемещаемых по вертикальным

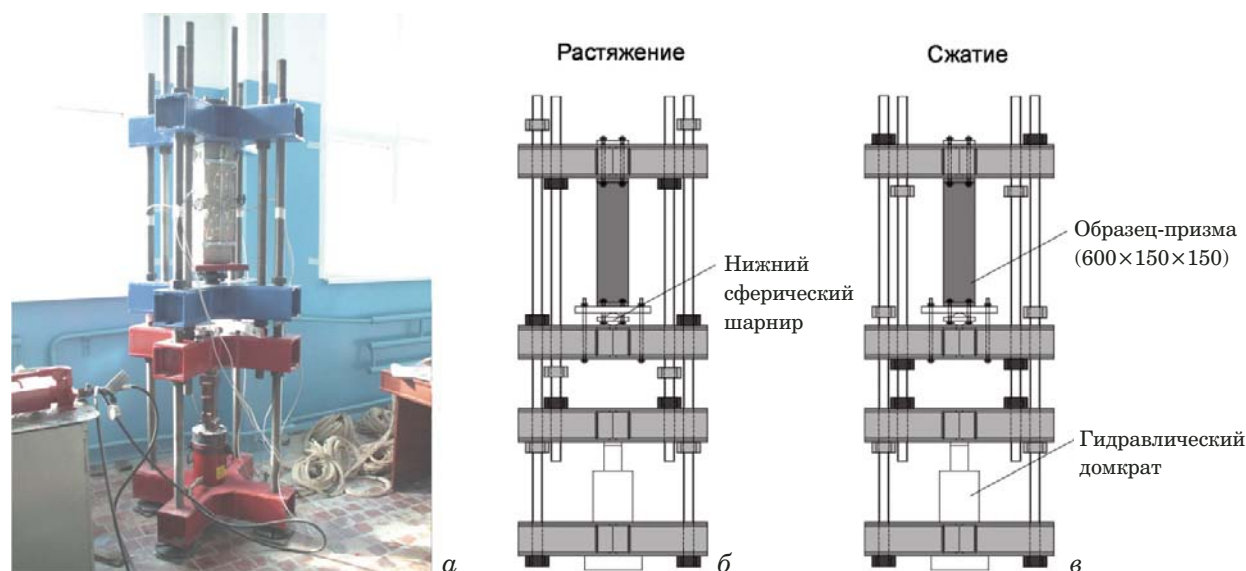


Рис. 1. Общий вид установки (а) и схемы испытаний на растяжение (б) и сжатие (в)

ми тягами, шарнирного механизма и гидравлического домкрата одностороннего действия. Плиты представляют собой перекрестия из двух сваренных в коробчатое сечение швеллеров. Усилие в контуре установки создается гидравлическим домкратом одностороннего действия, который находится между первой и второй плитами. Здесь также устанавливают динамометр осевого сжатия системы ДОС для измерения создаваемого усилия. Железобетонный образец размещают в верхней части установки — между третьей и четвертой плитами. Изменяя положение гаек на тягах относительно траверс, реализуют растяжение (рис. 1, б) или сжатие (рис. 1, в).

Экспериментальные исследования выполняли на железобетонных образцах-призмах (размер сечения 15×15 см, длина 60 см), армированных центральным стальным стержнем. Отношения размеров высоты к сторонам основания, равные 3–4, позволяют в соответствии с принципом Сен-Венана исключить влияние касательных напряжений, вызванных силами трения по опорным граням, на однородное напряженное состояние в исследуемой средней части образцов. Гибкость же образца оказывает влияние только при отношении высоты к стороне его основания, равном не менее восьми. Испытания бетонных призм на сжатие свидетельствуют, что именно в средней (по высоте) части перед разрушением появляются трещины в бетоне (из-за преодоления сопротивления отрыву), распространяющиеся вверх и вниз к опорным граням. Поэтому в исследуемой средней части образца совместная работа бетона обеспечивается только с центральным стержнем. Зона передачи нагрузки у торцов образцов усиливается пространственными карка-



Рис. 2. Армированные образцы

сами с поперечной арматурой, которая сдерживает поперечные деформации и обеспечивает распределение нагрузки на все бетонное сечение (рис. 2).

Центральный стержень и пространственные каркасы соединяют с помощью сварки с металлическими пластинами по торцам образцов, что обеспечивает надежную анкеровку арматурного стержня и исключает влияние дополнительных смещений арматуры относительно бетона на параметры сцепления в исследуемой зоне. Через пластины с помощью приспособлений, образующих шарнирное соединение, образец закрепляют на установке и реализуют его осевое нагружение.

Методика определения и учета напряжений и деформаций от усадки бетона в расчетах железобетонных конструкций. Обозначим ε — общие деформации элемента; ε_{sh} — деформации бетона от усадки; ε_b — силовые деформации бетона от напряжений в бетоне σ_b ; ε_s — силовые дефор-

мации арматуры от напряжений в арматуре σ_s . Зависимости $\varepsilon_b - \sigma_b$ и $\varepsilon_s - \sigma_s$ представляют диаграммами деформирования бетона и арматуры. Аналитическую зависимость для описания диаграмм деформирования [2, 6] запишем в виде

$$\varepsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m \nu_m}, \quad (1)$$

где ε_m , σ_m , E_m — соответственно относительные деформации, напряжения, начальные модули упругости; m — индекс материала (для бетона $m = b$ — при сжатии; $m = bt$ — при растяжении; для арматуры $m = s$); ν_m — коэффициент изменения секущего модуля. Этот коэффициент определяют по формуле

$$\nu_m = \hat{\nu}_m + (\nu_0 - \hat{\nu}_m) \sqrt{1 - \omega_1 \eta - \omega_2 \eta^2}, \quad (2)$$

где ν_0 — начальный коэффициент изменения секущего модуля $E_m \nu_m$; ω_1 , ω_2 — коэффициенты, характеризующие полноту диаграммы материала, причем $\omega_2 = 1 - \omega_1$; $\hat{\nu}_m$ — значение коэффициента ν_m в вершине диаграммы; $\eta = \sigma_m / \hat{\sigma}_m$ — относительный уровень напряжений; в исследованиях рассматривали только восходящую ветвь.

В формулах (1) и (2) при кратковременном одноосном нагружении бетона принимают:

$$\hat{\sigma}_m = \hat{\sigma}_b; \quad \hat{\nu}_m = \hat{\nu}_b = \frac{\hat{\sigma}_b}{\hat{\varepsilon}_b E_b}; \quad \eta = \frac{\sigma_b}{\hat{\sigma}_b}; \quad (3)$$

$$\hat{\sigma}_m = \hat{\sigma}_{bt}; \quad \hat{\nu}_m = \hat{\nu}_{bt} = 0,6 + 0,15 \frac{\hat{\sigma}_{bt}}{2,5};$$

$$\hat{\varepsilon}_{bt} = \frac{\hat{\sigma}_{bt}}{E_b \hat{\nu}_{bt}}; \quad \eta = \frac{\sigma_{bt}}{\hat{\sigma}_{bt}}. \quad (4)$$

Формулы (3) используют при описании диаграмм бетона на сжатие, формулы (4) — на растяжение; для двух диаграмм: $\nu_0 = 1$, $\omega_1 = 2 - 2,5 \hat{n}_b$.

Общие деформации бетона (или общие деформации элемента с учетом условия совместности деформаций арматуры и бетона)

$$\varepsilon = \varepsilon_{sh} + \varepsilon_b = \varepsilon_{sh} + \frac{\sigma_b}{E_b \nu_b}; \quad (5)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_s = \frac{\sigma_s}{E_s \nu_s}, \quad (6)$$

откуда

$$\sigma_b = (\varepsilon - \varepsilon_{sh}) E_b \nu_b, \quad (7)$$

$$\sigma_s = \varepsilon E_s \nu_s. \quad (8)$$

Общие усилия, действующие на элемент,

$$N = \sigma_b A_b + \sigma_s A_s, \quad (9)$$

или с учетом (7) и (8)

$$N = \varepsilon (E_b \nu_b A_b + E_s \nu_s A_s) - \varepsilon_{sh} E_b \nu_b A_b. \quad (10)$$

Общие деформации элемента $\varepsilon = \varepsilon_0$ от усадки бетона, которые принимают за начальные, определяют из уравнения (10) при $N = 0$:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_{sh} E_b \nu_b A_b}{E_b \nu_b A_b + E_s \nu_s A_s}. \quad (11)$$

Методика экспериментальных исследований и анализ опытных данных. Деформации бетона от усадки ε_{sh} , которые являются максимальными для данного периода времени, определяют опытным путем или расчетами по известным ме-

Таблица 1. Прочностные и деформационные характеристики бетона (образцы-призмы)

Номер серии	$\hat{\sigma}_b$, МПа	$\hat{\varepsilon}_b \cdot 10^5$	$E_b \cdot 10^{-3}$, МПа	$\hat{\sigma}_{bt}$, МПа	$\hat{\varepsilon}_{bt} \cdot 10^5$	$\varepsilon_{sh} \cdot 10^5$	Диаметр арматуры, мм
1	18,9	206	19,0	1,6	12,2	24	16
2	29,3	200	23,0	1,76	11,0	37	20
3	51,1	214	42,0	2,85	8,8	42	20
4	48,3	209	37,5	2,64	8,5	39	20

Таблица 2. Опытные и расчетные параметры деформирования железобетонных элементов при осевом растяжении

№	N_{cre}^{exp} , кН	$-\varepsilon_0 \cdot 10^5$	$\hat{\varepsilon}_{bt,sh} \cdot 10^5$	$\hat{\sigma}_{bt,sh}$, МПа	$\hat{\varepsilon}_{\Delta bt} \cdot 10^5$	$\hat{\sigma}_{\Delta bt}$, МПа	ΔN_{cre} , кН	$\hat{\varepsilon}_{\Delta bt}^{exp} \cdot 10^5$	$\hat{\sigma}_{\Delta bt}^{exp}$, МПа
1	32,5	21,9	1,9	0,32	10,3	1,28	32,8	10,0	1,2
2	25	33,4	3,5	0,79	7,4	0,97	26,0	8,0	1
3	48	39,7	2,1	0,76	6,7	1,92	48,5	7,0	1,9
4	45,5	36,6	2,2	0,71	6,3	1,79	46,0	6,0	1,9

тодикам. В проведенных исследованиях деформации от усадки ε_{sh} измеряли опытным путем на стандартных бетонных образцах-призмах (без армирования) с размерами сечения 15×15 см, длиной 60 см. После стабилизации значений усадочных деформаций на этих образцах определяли прочностные и деформационные характеристики бетона. При осевом сжатии: модуль деформаций бетона — E_b ; предельные значения напряжений $\hat{\sigma}_b$; предельные значения деформаций $\hat{\varepsilon}_b$. При осевом растяжении: предельные значения напряжений $\hat{\sigma}_{bt}$; предельные значения деформаций $\hat{\varepsilon}_{bt}$.

Бетонные и железобетонные образцы с однородными составами бетонной смеси, разделены на четыре серии (табл. 1, 2). Опытные значения параметров бетона представлены в табл. 1, железобетонных образцов, армированных центральными стержнями диаметрами 16 и 20 мм из арматуры класса А400, — в табл. 2.

В процессе испытаний образцов до разрушения напряжениями сжатия или растяжения на каждой ступени статического нагружения по показаниям динамометра фиксировали величину нагрузки N , а по показаниям индикаторов часового типа с ценой одного деления 0,01 мм измеряли на каждой грани образца средние продольные (на базе 300 мм) и поперечные (на базе 150 мм) деформации (рис. 3).

За разрушающую нагрузку принимали ее значение, соответствующее разрушению бетона: с образованием продольных магистральных трещин в средней части — при сжатии и поперечных трещин в исследуемой зоне — при растяжении. В обоих случаях в сечениях с трещинами нагрузка передавалась на арматурный стержень, что сопровождалось скачкообразным увеличени-

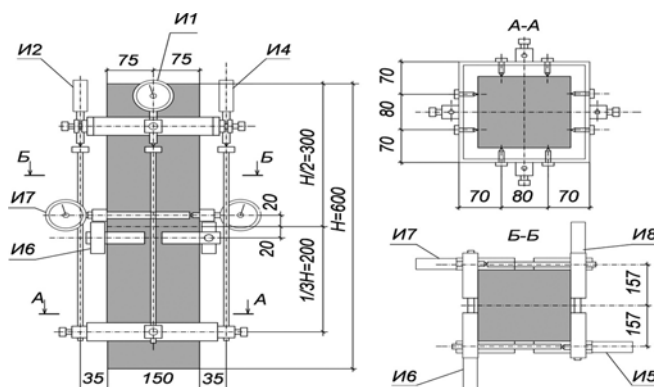


Рис. 3. Схема расположения индикаторов для измерения продольных осевых деформаций (И1, И2, И3, И4) и поперечных деформаций (И5, И6, И7, И8)

ем деформаций металла и нарушением совместной работы бетона и арматуры. Методика испытаний образцов представлена в работе [7].

При осевом сжатии деформации и напряжения от усадки составляют около 1 % от предельных значений, поэтому в расчетах и построениях их можно не учитывать, хотя эффективность бетона от усадки возрастает. Опытные значения усилий и продольных относительных деформаций элемента, замеренных на ступенях статического нагружения, представляют в координатных осях $N - \varepsilon_{bt}$ (рис. 4, а). Предельные деформации бетона в железобетонном элементе $\hat{\varepsilon}_{bt}^{exp}$ (см. табл. 2), замеренные непосредственно перед образованием трещин, на 25 – 30 % меньше их опытных значений $\hat{\varepsilon}_{bt}$ (табл. 1), полученных при испытаниях аналогичных бетонных образцов.

По результатам испытаний бетонных образцов (без арматуры) строили диаграммы на растяжение $\varepsilon_{bt} - \sigma_{bt}$ (рис. 4, в), где $\varepsilon_{bt} = \varepsilon - \varepsilon_{sh}$. Вначале

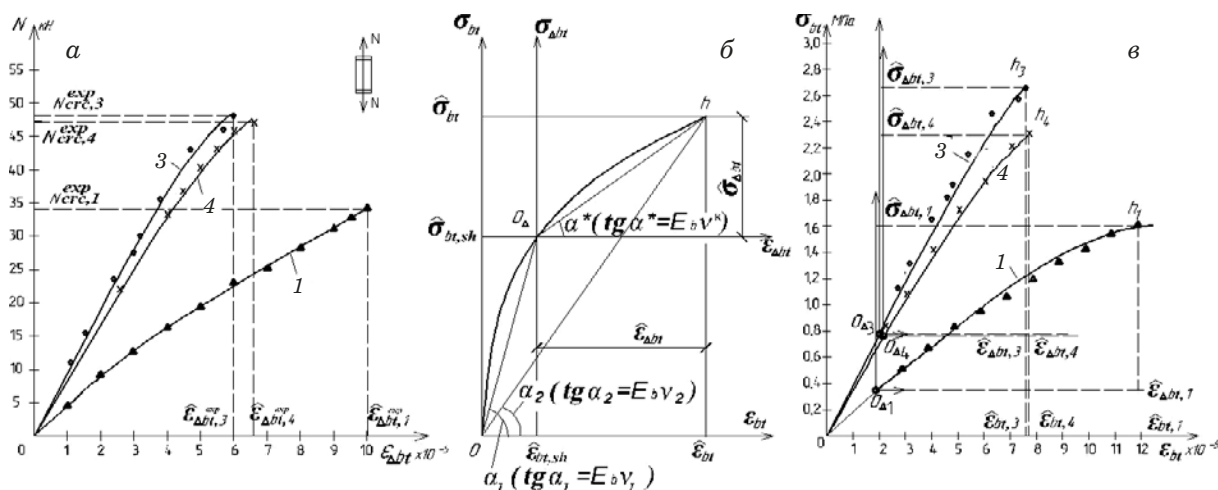


Рис. 4. Опытные графики увеличения осевых деформаций при статическом нагружении нагрузкой растяжения и их предельные значения при разрушении образцов (а), диаграмма растяжения в приращениях (б), диаграммы на растяжение с учетом деформаций и напряжений от усадки бетона (в); сплошные линии — расчет, значки — опытные данные; 1, 3, 4 — номера серий образцов

полагали, что армирование не влияет на усадку и в армированных образцах величинам $(\varepsilon - \varepsilon_{sh})$ соответствуют те же напряжения в бетоне, что и в неармированных. Напряжения в арматуре определяли по общим деформациям $\varepsilon = \varepsilon_s$. Подставляя опытные значения $\sigma_{b,bt}$ и σ_s в уравнение (9), проверяли выполнение равенства правой части уравнения значениям усилий N в армированных образцах.

Расчет упрощается, если деформации и напряжения от нагрузки в виде конечных приращений $\varepsilon_{\Delta bt}$ и $\sigma_{\Delta bt}$ отсчитываются в новой системе координат. Начало новой системы координат, например при растяжении, переносится относительно исходной на величину конечных значений деформаций $\hat{\varepsilon}_{bt,sh}$ и напряжений $\hat{\sigma}_{bt,sh}$ от усадки бетона: из точки O в точку O_{Δ} (рис. 4, б); из точки O в точки $O_{\Delta 1}$, $O_{\Delta 3}$, $O_{\Delta 4}$ (рис. 4, в). Их значения (см. табл. 2) вычисляют по формулам

$$\hat{\varepsilon}_{bt,sh} = k_{sh}(\varepsilon_0 - \varepsilon_{sh}); \quad (12)$$

$$\hat{\sigma}_{bt,sh} = \hat{\varepsilon}_{bt,sh} \hat{\nu}_{bt,sh} E_b, \quad (13)$$

где ε_0 рассчитывают по формуле (11); ε_{sh} подставляют со своим знаком; $k_{sh} = 0,9$ — коэффициент, понижающий конечные значения деформаций от усадки с учетом интервала по времени от изготовления образцов до начала совместной работы бетона и арматуры [8].

Чем больше усадочные напряжения в бетоне, тем короче ветвь $O_{\Delta}h$ и меньше усилие образования трещин N_{crc} . С ростом нагрузки N бетон и арматура деформируются совместно. Приращения деформаций $\varepsilon_{\Delta bt}$ и $\varepsilon_{\Delta s}$ равны приращениям деформаций железобетонного образца ε_{Δ} . Этим деформациям на диаграммах соответствуют конкретные величины приращений напряжений $\sigma_{\Delta bt}$ и $\sigma_{\Delta s}$. Связь между приращениями напряжений и деформаций записывается в виде

$$\varepsilon_{\Delta} = \frac{\sigma_{\Delta bt}}{E_b \nu^k} = \frac{\sigma_{\Delta s}}{E_s \nu_s}, \quad (14)$$

где ν^k — условный коэффициент касательного модуля деформаций бетона ($E_b \nu^k$), который выражается через коэффициент секущего модуля в начале и конце отсчета приращений (шага нагружения).

Определим значения $\nu^k = \hat{\nu}_k$, когда деформации и напряжения увеличиваются от их усадочных величин (12) и (13) до предельных значений $\hat{\varepsilon}_{bt}$ и $\hat{\sigma}_{bt}$ (см. табл. 1) в вершине h диаграммы. Переход от точки O_{Δ} в точку h (см. рис. 4, б) осуществляется по хорде $O_{\Delta} - h$, при этом условный коэффициент касательного модуля ν^k выражается через коэффициент секущего модуля в начале ν_1

(точке O_{Δ}) и конце ν_2 (точке h) шага нагружения по методике конечных приращений [9]:

$$\hat{\nu}_k = \frac{\hat{\varepsilon}_{bt} \nu_2 - \hat{\varepsilon}_{bt,sh} \nu_1}{\hat{\varepsilon}_{\Delta bt}}, \quad (15)$$

где ν_1 и ν_2 вычисляют по формулам (2) и (4); $\hat{\varepsilon}_{\Delta bt} = \hat{\varepsilon}_{bt} - \hat{\varepsilon}_{bt,sh}$.

В приращениях уравнение (9) для общих усилий принимает вид

$$N = \varepsilon_{\Delta} (E_b \nu^k A_b + E_s \nu_s A_s). \quad (16)$$

При подстановке в уравнение (16) параметров диаграмм бетона и арматуры вычисляем N и при соответствующих $\varepsilon_{\Delta} = \varepsilon_{\Delta bt}$ строим диаграммы $\varepsilon_{\Delta bt} - N$, которые удовлетворительно описывают опытные данные (см. рис. 4, а), полученные при испытаниях железобетонных элементов. При $\varepsilon_{\Delta} = \hat{\varepsilon}_{\Delta bt}$ и $\nu^k = \hat{\nu}^k$ из уравнения (16) находим значения усилий трещинообразования $N = N_{crc}$, при которых в образце образуются поперечные трещины. Расчетные значения усилий трещинообразования N_{crc} , вычисленные с учетом усадочных напряжений и деформаций, незначительно отличаются от опытных данных N_{crc}^{exp} (табл. 2). Опытные значения предельных деформаций $\hat{\varepsilon}_{\Delta bt}^{exp}$ непосредственно перед образованием в бетоне железобетонных элементов поперечных трещин соответствуют расчетным $\hat{\varepsilon}_{\Delta bt}$ (см. табл. 2). Следовательно, в расчетах железобетонных конструкций на растяжение можно принять, что усадка не зависит от армирования. При растяжении усилие трещинообразования в бетоне за счет усадочных напряжений значительно уменьшается, что необходимо учитывать в расчетах железобетонных конструкций [10, 11].

Таким образом, для оперативного контроля качества железобетонных конструкций рекомендуется проводить экспериментальные исследования при центральном нагружении напряжениями сжатия и растяжения на армированных бетонных образцах. По опытным значениям усилий и деформаций, замеренным перед разрушением бетона, из условия совместности деформаций бетона и арматуры вычисляют предельные значения напряжений, а по предложенным аналитическим выражениям — фактические напряжения и деформации от усадки бетона и строят диаграммы деформирования бетона на растяжение и сжатие. Если в расчетах железобетонных элементов на сжатие усадку в силу ее незначительного влияния можно не учитывать, то в расчетах на растяжение без учета усадки усилия трещинообразования могут оказаться завышенными на 25–30 %, поэтому диаграммы материалов необходимо корректи-

ровать, полагая, что усадка не зависит от армирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Акимов П. А.** О развитии дискретно-континуального подхода к численному моделированию состояния несущих систем высотных зданий / Промышленное и гражданское строительство. 2015. № 3. С. 16 – 20.
2. **Карпенко Н. И.** Общие модели механики железобетона. — М.: Стройиздат, 1996. — 416 с.
3. **Мурашкин Г. В., Мордовский С. С.** Применение диаграмм деформирования для расчета несущей способности внецентренно сжатых железобетонных элементов / Жилищное строительство. 2013. № 3. С. 38 – 40.
4. **Травуш В. И., Колчунов В. И., Клюева Н. В.** Некоторые направления развития теории живучести конструктивных систем зданий и сооружений / Промышленное и гражданское строительство. 2015. № 3. С. 4 – 11.
5. **Федоров В. С., Баширов Х. З.** Методика расчета прогиба составных железобетонных конструкций / Промышленное и гражданское строительство. 2015. № 3. С. 21 – 28.
6. **Карпенко Н. И., Ерышев В. А., Латышева Е. В.** К построению диаграмм деформирования бетона повторными нагрузками сжатия при постоянных уровнях напряжений / Строительные материалы. 2013. № 6. С. 48 – 52.
7. **Ерышев В. А., Латышева Е. В., Бондаренко А. С.** Методика экспериментальных исследований напряженно-деформированного состояния линейных железобетонных элементов при осевом нагружении повторными и знакопеременными нагрузками / Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2010. № 3. С. 51 – 56.
8. **Карпенко Н. И., Ерышев В. А., Латышева Е. В., Бондаренко А. С.** Деформации железобетонного элемента с учетом усадочных деформаций / Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, Сер. Строительство и архитектура. 2013. № 31(50). Ч. 2. Строительные науки. С. 344 – 358.
9. **Карпенко Н. И., Карпенко С. Н., Петров А. Н., Палювина С. Н.** Модель деформирования железобетона в приращениях и расчет балок-стенок и изгибаемых плит с трещинами. — Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2013. — 156 с.
10. **Бондаренко В. М., Колчунов В. И.** Расчетные модели силового сопротивления железобетона: Монография. — М.: Издательство АСВ, 2004. — 472 с.

11. **Karpenko N. I., Eryshev V. A., Latysheva E. V.** Stress-strain Diagrams of Concrete Under Repeated Loads with Compressive Stresses / Procedia Eng. 2015. Vol. 111. P. 371 – 377.

REFERENCES

1. **Akimov P. A.** On the development of discrete-continuous approach to the numerical modeling of load-bearing systems of high-rise buildings / Promyshl. Grazhd. Stroit. 2015. N 3. P. 16 – 20 [in Russian].
2. **Karpenko N. I.** General models of the mechanics of reinforced concrete. — Moscow: Stroizdat, 1996. — 416 p. [in Russian].
3. **Murashkin G. V., Mordovskii S. S.** Application diagrams of deformation to calculate the bearing capacity of eccentrically compressed reinforced concrete elements / Zhilishch. Stroit. 2013. N 3. P. 38 – 40 [in Russian].
4. **Travush V. I., Kolchunov V. I., Klyueva N. V.** Some directions of development of the theory of survivability of structural systems of buildings and structures / Promyshl. Grazhd. Stroit. 2015. N 3. P. 4 – 11 [in Russian].
5. **Fedorov V. S., Bashirov Kh. Z.** Method of calculating the deflection of composite concrete structures / Promyshl. Grazhd. Stroit. 2015. N 3. P. 21 – 28 [in Russian].
6. **Karpenko N. I., Eryshev V. A., Latysheva E. V.** To the construction of the deformation diagrams of concrete by repeated load compression at constant stress levels / Stroit. Mater. 2013. N 6. P. 48 – 52 [in Russian].
7. **Eryshev V. A., Latysheva E. V., Bondarenko A. S.** An experimental Method of stress-strain state of a linear reinforced concrete elements under axial load case of repeated and alternating loads / Vektor Nauki Tol'yat. Gos. Univ. 2010. N 3. P. 51 – 56 [in Russian].
8. **Karpenko N. I., Eryshev V. A., Latysheva E. V., Bondarenko A. S.** Deformation of reinforced concrete elements considering shrinkage deformation / Vestn. Volgograd. Gos. Arkhitekt.-Stroit. Univ. Ser. Stroit. Arkhitekt. 2013. N 31(50). Part 2. Stroit. Nauki. P. 344 – 358 [in Russian].
9. **Karpenko N. I., Karpenko S. N., Petrov A. N., Palyuvinina S. N.** The model of deformation of reinforced concrete in increments and calculation of deep beam and bending plates with cracks. — Petrozavodsk: Izd. PetrGU, 2013. — 156 p. [in Russian].
10. **Bondarenko V. M., Kolchunov V. I.** Analysis model force resistance of reinforced concrete. — Moscow: Izd. ASV, 2004. — 472 p. [in Russian].
11. **Karpenko N. I., Eryshev V. A., Latysheva E. V.** Stress-strain Diagrams of Concrete Under Repeated Loads with Compressive Stresses / Procedia Eng. 2015. Vol. 111. P. 371 – 377.

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-68-72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ МЕТАЛЛА ПРИ ИСПЫТАНИИ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ**© Александр Борисович Максимов¹, Игорь Петрович Шевченко²,
Ирина Сергеевна Ерохина¹**¹ ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет», г. Керчь, Крым;
e-mail: aleksandrmks@yandex.ru² ООО «Судостроительный завод «Залив», г. Керчь, Крым.

*Статья поступила 9 января 2018 г. Поступила после доработки 9 января 2018 г.
Принята к публикации 15 февраля 2018 г.*

Предложен метод разделения работы удара на работу зарождения и работу распространения трещины. Он заключается в испытании двух образцов с одинаковыми концентраторами напряжения и различными размерами поперечного сечения в месте надреза. Принимается, что работа зарождения пропорциональна ширине грани образца, на которой возникает трещина, и удельной энергии образования трещины, работа распространения трещины пропорциональна длине ее распространения и удельной энергии распространения трещины. В случае разрушения образца при испытании длина распространения трещины равна ширине образца. На основании данных о работе разрушения двух образцов и их геометрических размеров в месте надреза составляют систему двух линейных уравнений с неизвестными — удельной энергией образования трещины и удельной энергией распространения трещины. Решая эту систему уравнений, находят неизвестные и по ним вычисляют работы зарождения и распространения трещины. Применение аналитического метода позволяет повысить точность по сравнению с графически экстраполяционными методами. Новизна метода состоит в том, что используют один вид надреза на испытываемых образцах, поэтому образование и распространение трещины происходит при одной схеме напряженно-деформированного состояния. Кроме того, используют образцы с различными размерами сечения, что исключает влияние масштабного фактора. Поскольку удельная энергия образования трещины и удельная энергия распространения трещины не зависят от масштабного фактора, то они определяются только свойствами металла. Введение удельной энергии образования трещины и удельной энергии распространения трещины позволяет придать физический смысл работе разрушения трещины.

Ключевые слова: работа удара; работа зарождения трещины; работа распространения трещины; ширина образца; толщина образца; вид надреза образца; масштабный фактор; концентратор напряжения.

DETERMINATION OF THE METAL TOUGHNESS COMPONENTS IN IMPACT-BENDING TEST**© Alexander B. Maksimov¹, Igor P. Shevchenko², Irina S. Erokhina¹**¹ Kerch state Maritime technological University, Kerch, Crimea; e-mail: aleksandrmks@yandex.ru² “Shipbuilding plant “Zaliv”, Kerch, Crimea.

Received January 9, 2018. Revised January 9, 2018. Accepted February 15, 2018.

A method for separating the work of impact into two parts - the work of the crack nucleation and that of crack growth – which consists in testing two samples with the same stress concentrators and different cross-sectional dimensions at the notch site is developed. It is assumed that the work of crack nucleation is proportional to the width of the sample face on which the crack originates and the specific energy of crack formation, whereas the work of the crack growth is proportional to the length of crack development and the specific crack growth energy. In case of the sample fracture upon testing, the crack growth length is assumed equal to the sample width. Data on the work of fracture of two samples and their geometrical dimensions at the site of the notch are used to form a system of two linear equations in two unknowns, i.e., the specific energy of crack formation and specific energy of crack growth. The determined specific energy

values are then used to calculate the work of crack nucleation and work of crack growth. The use of the analytical method improves the accuracy compared to graphical - extrapolative procedures. The novelty of the method consists in using one and the same form of the notch in test samples, thus providing the same conditions of the stress-strain state for crack nucleation and growth. Moreover, specimens with different cross-section dimensions are used to eliminate the scale effects. Since the specific energy of the crack nucleation and specific energy of the crack growth are independent of the scale factor, they are determined only by the properties of the metal. Introduction the specific energy of crack formation and growth makes possible to assign a specific physical meaning to the fracture energy.

Keywords: impact work; work of crack nucleation; work of crack growth; sample width; sample thickness; type of the sample notch; scale factor; stress concentration.

Для испытания металла на ударную вязкость используют стандартные образцы в соответствии с ГОСТ 9454–78 «Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах». Испытания проводят на маятниковом копре, например МК-30 (запас работы удара составляет 300 Дж). Ударная вязкость определяется отношением работы разрушения при испытании на ударный изгиб к площади поперечного сечения образца в месте надреза.

Процесс разрушения металла, в частности, при испытании на ударный изгиб состоит из образования и распространения трещины. Работа (A), затраченная на разрушение образца металла, складывается из работы зарождения трещины (A_z) и работы ее распространения (A_p) по образцу.

Работа зарождения и работа распространения трещины — важные характеристики, определяющие служебные свойства металла и влияющие на долговечность конструкции. Поэтому разделение работы удара при испытании на ударную вязкость — актуальная проблема металловедения.

Существует ряд способов разделения работы удара на работу зарождения и работу распространения трещины. По способу Отани [1] используют стандартные образцы при испытании на ударную вязкость. Испытания проводят на маятниковом копре. В результате заранее проведенных испытаний на образцах подбирают такую работу маятника, при которой образуется трещина. Эту работу принимают за работу зарождения трещины. Затем образец с трещиной помещают в специальный красящий раствор, например CuSO_4 , для осаждения на поверхностях трещины красящего осадка. Второй (окончательный) удар определяет работу распространения трещины. На образцах, разрушенных при испытании, видна окрашенная поверхность разрушения. Выбирают тот образец, где длина предварительно нанесенной трещины наименьшая. Работу первого удара на этом образце принимают за работу зарождения трещины, а работу второго удара — за работу распространения трещины. Недостатка-

ми метода Отани являются необходимость предварительного удара и подбор соответствующей работы, которая затрачивается только на образование трещины, наличие окрашивающего раствора, субъективное определение длины окрашенной области. Для получения результата следует использовать несколько образцов. Указанные недостатки способа Отани снижают точность определения работ зарождения и распространения трещины. Кроме того, температура испытания должна быть не ниже минус 30 °C [2].

Известен способ разложения ударной вязкости на работу зарождения и распространения трещины по Лившицу – Рахманову [3 – 5]. Образцы исследуемого материала при одинаковом сечении под надрезом нагружают до разрушения изгибающим ударом, определяют для каждого образца поглощенную энергию и работу зарождения трещины. Находят зависимость поглощенной энергии от работы зарождения трещины, а работу распространения трещины определяют экстраполяцией данной зависимости на значение, соответствующее нулю работе зарождения трещины.

По способу Б. А. Дроздовского [6] испытывают образцы с V-образным надрезом с заранее образованной с помощью вибратора усталостной трещиной. Считается, что при разрушении образца вся работа динамического излома расходуется на распространение трещины. При таком испытании определяют работу распространения трещины. Работу зарождения трещины рассчитывают как разность между работой разрушения при изгибе образца без усталостной трещины и работой ее распространения.

Недостатки способа Дроздовского: трещина образуется путем циклического нагружения, которое может изменить исходные свойства материала; субъективный выбор длины трещины, которая принимается за критическую.

Наиболее распространенным и технически простым решением разделения ударной вязкости на работу зарождения и распространения трещины является способ А. П. Гуляева [7]. Способ заключается в следующем. Подготавливают две группы стандартных образцов с одинаковыми

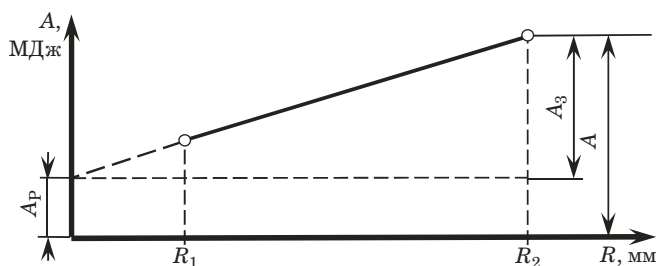


Рис. 1. Схема определения работы образования и распространения трещины по способу А. П. Гуляева

поперечными сечениями и длинами на ударную вязкость:

первая группа — с U-образным концентратором напряжений радиусом $R = 1$ мм (тип 1, ГОСТ 9454–78) и вторая группа — с V-образным концентратором напряжений радиусом $R = 0,25$ мм (тип 11, ГОСТ 9454–78). Образцы первой и второй групп испытывают на ударный изгиб при одинаковой температуре и определяют работу разрушения при U-образном и V-образном концентраторах напряжений. Затем графическим построением определяют зависимость работы удара от радиуса концентратора напряжений (рис. 1). Экстраполируя полученную зависимость при $R = 0$, получают значение работы удара, которое принимают за работу распространения трещины (A_p). Затем, вычитая из работы разрушения образца (A) работу распространения трещины при U-образном надрезе концентратора напряжений, находят работу зарождения трещины (A_3):

$$A_3 = A - A_p. \quad (1)$$

Этот способ имеет следующие недостатки.

1. Принимается, что работа образования трещины не зависит от вида концентратора напряжения. Это допущение приближенное, так как не учитывает различие схем напряженно-деформированного состояния в месте концентратора напряжений (надрезах). При U-образном и V-образном надрезах схемы напряженно-деформированного состояния различные [2].

2. Предполагается линейная зависимость между работой удара и величиной радиуса надреза концентратора напряжения.

3. Графическая экстраполяция определения работы распространения трещины имеет субъективную и объективную погрешности. Наличие субъективной составляющей погрешности при графической экстраполяции искажает получаемый результат.

4. Работа образования трещины определяется не независимо, а из полученных ранее дан-

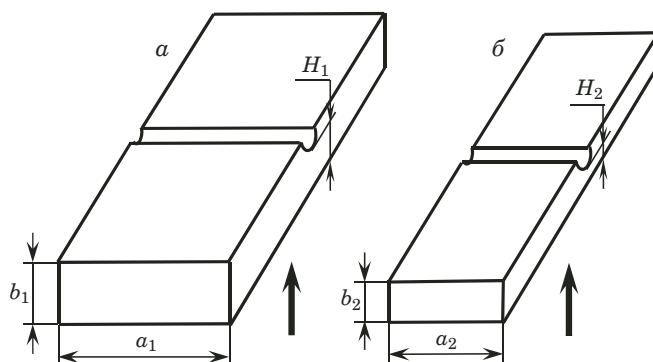


Рис. 2. Форма образцов для испытания на ударный изгиб. Стрелка — направление удара маятника копра

ных: работы удара и работы распространения трещины в соответствии с формулой (1).

Цель работы — разработка метода разделения работы удара при испытании на изгиб на работу зарождения и работу распространения трещины, позволяющего расширить технологические возможности применения и повысить точность получаемых результатов.

Из исследуемого материала изготавливали образцы для испытания на ударный изгиб с одинаковыми надрезами, но разными площадями поперечного сечения в месте концентратора напряжений.

Площадь поперечного сечения первого образца (рис. 2, а) в месте концентратора напряжений (надреза) составляет $S_1 = a_1 H_1$, а для второго образца (рис. 2, б) — $S_2 = a_2 H_2$, где a и H — ширина и высота образца в месте надреза. При испытании на ударный изгиб работа разрушения первого образца составляет A_1 , а второго образца — A_2 . Работу разрушения образца представим как сумму работ зарождения (A_3) и распространения (A_p) трещины:

$$A = A_3 + A_p. \quad (2)$$

Тогда для первого образца

$$A_1 = A_{31} + A_{p1}, \quad (3)$$

для второго образца

$$A_2 = A_{32} + A_{p2}. \quad (4)$$

Работа зарождения трещины зависит от качества материала и длины стороны, по которой производится удар ножа маятникового копра (см. рис. 2, размер a), и может быть представлена как

$$A_3 = \alpha a, \quad (5)$$

где α — удельная энергия образования трещины [Дж/м].

Тогда работа зарождения трещины для первого образца составит

$$A_{з1} = a_1 \alpha, \quad (6)$$

для второго образца —

$$A_{з2} = a_2 \alpha. \quad (7)$$

Работа распространения трещины зависит от качества материала и от площади, проходимой трещиной через образец (см. рис. 2, размеры α и H):

$$A_p = \alpha H \beta, \quad (8)$$

где β — удельная энергия распространения трещины [Дж/м²].

Тогда работа распространения трещины для первого образца будет равна

$$A_{p1} = a_1 H_1 \beta, \quad (9)$$

для второго образца —

$$A_{p2} = a_2 H_2 \beta. \quad (10)$$

С учетом уравнений (6), (7), (9), (10) для первого и второго образцов получим систему двух уравнений с двумя неизвестными — α и β :

$$\begin{cases} A_1 = a_1 \alpha + a_1 H_1 \beta, \\ A_2 = a_2 \alpha + a_2 H_2 \beta. \end{cases} \quad (11)$$

Решая эту систему уравнений, получаем значения α и β .

Работы зарождения и распространения трещин для первого и второго образцов вычислим соответственно по формулам (6), (7) и (9), (10).

Метод опробовали на образцах листовой стали марки А32 толщиной 10 мм. Размеры сечения образцов в месте надреза варьировали в интервалах (мм) $6 < a < 10, 6 < H < 8$ (см. рис. 2). Все образцы имели U-образный концентратор напря-

жения (надрез). Образцы испытывали на ударный изгиб на маятниковом копре МК-30 с определением работы разрушения образца при температуре минус 40 °С. В таблице представлены исходные геометрические данные двух партий образцов с размерами сечений в месте надреза $6 \cdot 10^{-3}$ м и $10 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$ м² и данные по работе удара. Подставляя эти данные в систему алгебраических уравнений (11), получим

$$\begin{cases} 82 = 6\alpha + 6 \cdot 6\beta, \\ 170 = 10\alpha + 10 \cdot 8\beta. \end{cases} \quad (12)$$

Решая эту систему уравнений, определим значения удельной энергии образования трещины (α) и удельной энергии распространения трещины (β) (см. таблицу). Подставив значения α и β в уравнения (6), (7), (9), (10), получим работу зарождения и работу распространения трещины в образцах. Различие значений работ зарождения и распространения трещины для других пар типоразмеров образцов составляет не более 10 %.

Для сравнения определяли работы образования и распространения трещины по способу А. П. Гуляева. Из того же материала, что использовали в предлагаемом методе, изготавливали две партии образцов — типа 1 по ГОСТ 9454–78 ($8 \times 10 \times 55$ мм) с U-образным концентратором напряжения, где радиус надреза $R = 1,0$ мм, и типа 11 по ГОСТ 9554–78 с V-образным надрезом, где $R = 0,25$ мм. Испытания на ударный изгиб проводили на копре МК-30 при температуре минус 40 °С. По полученным значениям работы удара строили ее зависимость от радиуса надреза (рис. 3). При экстраполяции при $R = 0$ получена работа удара, равная 120 МДж. Это значение согласно способу А. П. Гуляева принято за работу распространения трещины. Работу образования трещины вычисляли как разность работы удара образца с U-образным концентратором напряжения (170 МДж) и работы распространения трещины (120 МДж). Таким образом,

Исходные данные и результаты испытаний образцов на ударный изгиб

№ пп.	Работа удара A , МДж	Размеры* образцов, $\times 10^{-3}$ м		Удельная энергия зарождения трещины α , МДж/м	Удельная энергия распространения трещины β , МДж/м ²	Работа зарождения трещины A_z , МДж	Работа распространения трещины A_p , МДж
		ширина (a)	высота (H)				
1	83,0	6	6	4,2	1,6	25,2	57,6
2	170,0	10	8	4,2	1,6	42,0	128,0
Образец тип I по ГОСТ 9454							
3	170,0	10	8	—	—	50,00	120,0
Образец тип II по ГОСТ 9554							
4	120,0	10	8	—	—	—	120,0

* Размеры образца в месте надреза.

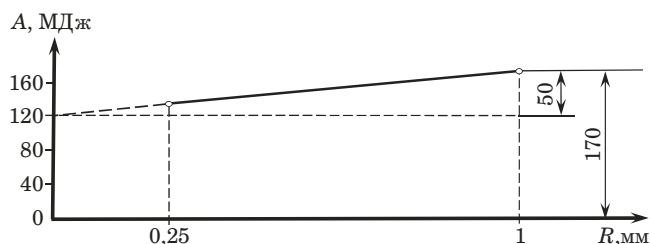


Рис. 3. Пример определения работы образования и распространения трещины по способу А. П. Гуляева

работа зарождения трещины — 50 МДж. Различие результатов по способу А. П. Гуляева и предлагаемому методу составило не более 10 %.

В предлагаемом методе введены понятия удельной энергии зарождения и удельной энергии распространения трещины. Эти понятия характеризуют физическое состояние металла и не зависят от геометрических размеров, т.е. составляющие ударной вязкости приобрели конкретный физический смысл.

Преимущества предлагаемого метода:

все параметры (a , H , A) измеряются объективно: размеры сечения — измерительным инструментом, работа удара — по измерительному механизму маятникового копра;

значения работ образования и распространения трещины — независимые между собой величины, определяемые только по работе удара из системы уравнений (11);

применение аналитического метода расчета работ образования и распространения трещины вместо графического метода повышает точность вычисления этих величин;

для испытаний применяют образцы с одинаковыми концентраторами напряжений (U-образный или V-образный), поэтому образование и распространение трещины происходит при одной схеме напряженно-деформированного состояния;

используются образцы с разными размерами площади поперечного сечения, что позволяет оценить значения удельной энергии образования и удельной энергии распространения трещины на листовом прокате разной толщины; это расширяет технологические возможности способа, так как исключает масштабный фактор.

Таким образом, разработанный метод определения составляющих ударной вязкости металла при испытании на ударный изгиб позволяет:

1) сравнивать значения удельных энергий зарождения и распространения трещины для образцов с разными размерами геометрического

сечения в месте надреза: шириной в интервале от 6 до 10 мм и высотой от 6 до 9 мм, что исключает масштабный фактор.

2) вычислять искомые характеристики более точно, чем графическими экстраполяционными методами.

3) применять на образцах концентраторы напряжений одинакового типа, поэтому образование и распространение трещины происходит в одинаковых напряженно-деформированных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Otani M. Study of sensitivity of welded joints to cut at dynamic tests of double strike / J. Railway Engineering Research. 1957. Vol. 14. N 11. P. 503 – 529.
2. Пашков Ю. И., Иванов М. А. К вопросу оценки трещиностойкости труб по ударной вязкости и пробе DWTT / Вестник ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». 2014. Т. 14. № 4. С. 52 – 58.
3. Лившиц Л. С., Рахманов А. С. Об определении ударной вязкости при низких температурах и склонности металла к зарождению и развитию трещин / Заводская лаборатория. 1953. Т. 19. № 2. С. 51 – 54.
4. А.с. 1559267 СССР. Способ определения ударной вязкости материала / Л. С. Лившиц, А. С. Рахманов. — Оpubл. 23.04.90. Бюл. № 15.
5. Бакши О. А., Моносов А. Н., Кукин А. Г. Метод определения составляющих ударной вязкости / Заводская лаборатория. 1969. Т. 35. № 5. С. 615 – 619.
6. Дроздовский Б. А. О применении статического изгиба образцов с надрезом для количественной оценки кристалличности в изломе стали / Заводская лаборатория. 1946. Т. 12. № 4. С. 489 – 499.
7. Гуляев А. П. Чистая сталь. — М.: Metallurgiya, 1975. — 194 с.
8. Пат. 2621373 Российская Федерация. Способ определения составляющих ударной вязкости металла / Максимов А. Б. — № 2016123916; заявл. 15.06.16; опубл. 02.06.17. Бюл. № 16.

REFERENCES

1. Otani M. Study of sensitivity of welded joints to cut at dynamic tests of double strike / J. Railway Engineering Research. 1957. Vol. 14. N 11. P. 503 – 529.
2. Pashkov Yu. I., Ivanov M. A. To the question of evaluation of crack resistance of pipes impact strength and the sample DWTT / Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurg. 2014. Vol. 14. N 4. P. 52 – 58 [in Russian].
3. Livshits L. S., Rakhmanov A. S. On determination of impact strength at low temperatures and the tendency of the metal to the birth and development of cracks / Zavod. Lab. 1953. Vol. 19. N 2. P. 51 – 54 [in Russian].
4. USSR Inventor's Certificate 1559267SSSR. The method of determining the toughness of the material / L. S. Livshits, A. S. Rakhmanov // Publ. 23.04.90. Byull. N 15.
5. Bakshi O. A., Monosikov A. N., Kukin A. G. Method of determining components of toughness / Zavod. Lab. 1969. Vol. 35. N 5. P. 615 – 619 [in Russian].
6. Drozdovskii B. A. On the application of static bending notched specimen for the quantitative evaluation of the crystallinity on fracture of steel / Zavod. Lab. 1946. Vol. 12. N 4. P. 489 – 499 [in Russian].
7. Gulyaev A. P. Pure steel. — Moscow: Metallurgiya, 1975. — 194 p. [in Russian].
8. RF Pat. 2621373. The method of determining the components of the toughness of the metal at test for impact strength / Maksimov A. B. // Publ. 02.06.2017. Byull. N 16.

Указатель статей (по разделам) за 2018 г.

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Махутов Н. А. Актуальные проблемы безопасности критически и стратегически важных объектов.	1, Ч. I	5
Орлов А. И. Параметрические и непараметрические статистические методы	7	5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Mongjoo Jang, Chernyshov V. D., Pirogov A. V., Tataurova O. G., Rozhanets V. V., Shpigun O. A. Determination of 5-hydroxyindole-3-acetic acid in wastewater by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection	4	5
Авдеева Н. М., Амелин В. Г. Определение фталатов в молоке, молочных продуктах, воде, соках и напитках методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии/квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения	9	21
Акланд М. И., Поносков В. И. Стандартные образцы и их применение	1, Ч. II	6
Барановская В. Б., Медведевских М. Ю. Валидация методик химического анализа: международные требования	12	25
Белякова Н. В., Бутырская Е. В., Селеменев В. Ф., Шапошник В. А. Разделение этиленгликоля и солей щелочных металлов на углеродных нанотрубках и мозаичных мембранах	6	11
Бокк Д. Н., Лабусов В. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (обзор)	12	5
Болдырева Н. Н., Довлитова Л. С. Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза катализаторов шпинельного типа $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом дифференцирующего растворения	9	5
Вячеславов А. В., Малинкина Ю. Ю., Бичаев В. Б., Титова А. Д., Ермолаева Т. Н. Анализ коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	5	14
Вячеславов А. В., Цепкова В. В., Титова А. Д., Ермолаева Т. Н. Анализ наплавочных материалов из литых твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	6	5
Гатиятуллина Л. Я., Саяхов М. Д., Латыпова З. Г. Фотоколориметрическое определение микросодержаний циркония в продуктах производства линейных альфа-олефинов	6	18
Глинская И. В., Теселкина А. Э., Алексеева Т. Ю., Куфтырев Р. Ю. Анализ диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	4	16
Голованов В. И., Голованов С. В., Батюшев Р. С. Определение мутности воды фотографическим методом	3	13
Гудзенко Л. В. Особенности определения основных компонентов некоторых сложных боратов.	1, Ч. I	21
Гурский В. С., Харитонов Е. Ю. Проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием	12	20
Дворецков Р. М., Петров П. С., Орлов Г. В., Карачевцев Ф. Н., Летов А. Ф. Стандартные образцы новых марок жаропрочных никелевых сплавов и их применение для спектрального анализа	11	15
Дворецков Р. М., Светлов И. Л., Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н. Определение легирующих элементов в композициях на основе системы Nb – Si методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.	1, Ч. I	14
Дегтев М. И., Юминова А. А., Максимов А. С., Медведев А. П. Способ селективного отделения скандия (III) от иттрия и ряда редкоземельных элементов для его последующего определения	11	23
Дейнека В. И., Ань Нгуен Ван, Дейнека Л. А. Особенности пробоподготовки при анализе масла с радикалами жирных кислот, содержащих сопряженные двойные связи: масло момордики кохинхинской	2	18
Кашеева Е. И., Будаева В. В. Определение реакционной способности к ферментативному гидролизу целлюлозосодержащих субстратов	10	5
Китаева Д. Х., Буяновская А. Г., Левинская О. А., Дзвонковский С. Л. Определение низких содержаний хлора в органических соединениях и полимерах с использованием кулонометрического анализатора «Эксперт-006».	7	16
Колпакова Е. К., Хузагалеева Р. К., Степановских В. В. Межлабораторные сравнительные испытания металлургических материалов	1, Ч. II	23
Кононенко Е. И., Цюпко Т. Г., Воронова О. Б. Особенности определения дигидроксированных антоцианов в винах	2	5
Коркина Д. А., Делягинчук Н. Н., Гринштейн И. Л., Кузин А. И. Комплекс «Чистое рабочее место» для проведения пробоподготовки к следовому элементному анализу — разработка компании «Аналит»	10	20
Котляревская Э. Н., Валиахметова Е. Н. Прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов предприятий и отраслей материалов металлургического производства	1, Ч. II	46
Котляревская Э. Н., Комина И. Г., Лашёнова Е. А. Исследование точности спектрального определения алюминия и никеля в стали по результатам МСИ	1, Ч. II	28
Кочетова Ж. Ю., Маслова Н. В., Суханов П. Т. Спектрофотометрическое определение нефтепродуктов в воздухе	7	21
Кошель Е. С., Барановская В. Б., Доронина М. С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с предварительным сорбционным концентрированием примесей	11	9
Кротова А. А., Приходько К. Я., Владимирова С. А., Филатова Д. Г. Определение никеля, цинка и кобальта в новых материалах состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ и $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа	1, Ч. I	10
Кузьмина Т. Г., Никашина В. А., Ромашова Т. В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения процессов сорбции на клиноптилолитах, используемых в качестве геохимических барьеров	8	15

Кулагина Е. С., Фокина Л. С. Применение весового автоматического титратора «Титрион» при аттестации стандартных образцов	1, Ч. II	54
Ластовка А. В., Яковлева Е. Ю., Коллегов В. Ф., Фадеева В. П., Салахутдинов Н. Ф. Определение остаточных органических растворителей методом газовой хроматографии в субстанции (2R,4R,4aR,7R,8aR)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2H-хромен-4-ол, обладающей анальгетической активностью	9	13
Магеррамов А. М., Алиева Р. А., Алиева З. М., Бахманова Ф. Н., Чырагов Ф. М. Концентрирование тория (IV) хелатообразующим сорбентом	3	21
Медянцев Э. П., Брусицын Д. В., Варламова Р. М., Коновалова О. А., Будников Г. К. Наноструктурированные композиты на основе графена и наночастиц кобальта в составе моноаминоксидазных биосенсоров для определения антидепрессантов	8	5
Мубаракова Л. Р., Будников Г. К. Хроматографические методы в анализе продуктов бытовой химии и косметических средств на содержание ПАВ	5	5
Николаева А. А., Короткова Е. И., Бульчева Е. В. Определение синтетических пищевых красителей кармуазина и попсо 4R в безалкогольных напитках методом флуориметрии	2	23
Попкова Г. Н., Базьянова В. В., Шахова Ю. Н. Определение алюминия в стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	1, Ч. II	49
Пухова О. Е., Васекина Т. Ф. Унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра	4	22
Романова Ю. Н., Мусина Н. С., Марютина Т. А. Влияние различных видов волнового воздействия на разрушение стойких гелеобразующих водонефтяных эмульсий	7	7
Созин А. Ю., Котков А. П., Гришнова Н. Д., Аношин О. С., Скосырев А. И., Архипцев Д. Ф., Чернова О. Ю., Сорочкина Т. Г. Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава высокочистого моносилана, полученного из силицида магния	5	20
Степановских В. В. Институту стандартных образцов — 55 лет! Разработка и производство стандартных образцов материалов металлургического производства	1, Ч. II	14
Степановских В. В. Немного истории	1, Ч. II	5
Татаева С. Д., Рамазанов А. Ш., Магомедов К. Э., Зейналов Р. З. Потенциометрическое проточно-инжекционное определение ионов ртути с помощью электрода на основе диантипирилпропилметана	9	28
Торопов Л. И., Мокрушина Е. Р. Атомно-эмиссионное определение макросостава катализатора синтеза метанола с фотоэлектрическим анализатором спектров	7	26
Третьякова М. В., Игнатенко Т. И., Лашёнова Е. А., Трофимова А. Г. Разработка новых комплектов стандартных образцов сталей для спектрального анализа	1, Ч. II	33
Третьякова М. В., Лашёнова Е. А. Исследование материала нового комплекта стандартных образцов ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 для спектрального анализа чугунов	1, Ч. II	38
Усенко С. И., Голубева В. Н., Конопкина И. А., Астахова И. В., Вахнина О. В., Кораблева А. Ю., Анищенко О. А., Калинина А. А., Жогова К. Б. Определение золота в отходах производства элементов микроэлектроники методами атомно-абсорбционной спектроскопии и гравиметрии	10	12
Федюнина Н. Н., Федотов П. С., Философов Д. В., Якушев Е. А. Определение ультранизких содержаний урана и тория в античном свинце методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после их выделения методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой	4	12
Филатова Д. Г., Кутуков П. С., Румянцев М. Н., Гаськов А. М. Изучение распределения платины и палладия в новых материалах на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	11	5
Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Галиева З. Р., Шакирова Е. А., Пузырев И. С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксимирированного полисилоксана	3	5
Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и феррорабора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	2	11
Эндеберя Т. С., Шахова Ю. Н., Загороднова И. Н. Обеспечение прослеживаемости измерений при определении газообразующих элементов в сталях	1, Ч. II	41

Обмен опытом

Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г., Дзвонковский С. Л. Опыт использования программного обеспечения АЛЬФА-VRA-30 для рентгенофлуоресцентного определения железа и цинка в металлоорганических соединениях и полимерах	8	20
--	---	----

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Абросимова Г. Е., Шмытько И. М. Использование монокристаллических кювет со свойствами оптического затвора на рентгеновских дифрактометрах	6	34
Аксенов О. И., Орлова Н. Н., Кабанов Ю. П., Аронин А. С. Измерение петель гистерезиса микропроводов, зафиксированных в растянутом состоянии, с помощью вибрационной магнитометрии	5	32
Ананьин В. М., Морохов П. В., Калинин Б. А., Кузьмин Р. С., Севрюков О. Н. Исследование плавления и кристаллизации сплава Cu – P на универсальном вакуумном вискозиметре с применением термического анализа	7	34
Асадчиков В. Е., Бузмаков А. В., Дьячкова И. Г., Золотов Д. А., Кривонос Ю. С., Русаков А. А., Чуховский Ф. Н. Исследование свойств материалов методами абсорбционной и дифракционной рентгеновской микротомографии	12	32
Бехтерев А. Н., Рыскужина И. В., Барышников М. П., Ефимова Ю. Ю., Рыжов А. М. Исследование структуры и структурных превращений в стеклоуглероде методом ИК-Фурье спектроскопии	4	41

Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Алехина О. В., Урядникова М. Н. Оценка избирательности активных центров сорбентов при сорбции экотоксикантов из многокомпонентных растворов	9	51
Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Е. Ю., Шель Н. В., Князева Л. Г., Дорохов А. В., Урядников А. А. Моделирование коррозионно-агрессивных атмосфер для оценки эффективности летучих ингибиторов	7	42
Висик Е. М., Герасимов В. В., Колядов Е. В., Филонова Е. В. Особенности монокристаллической структуры турбинных лопаток из безуглеродистых и углеродсодержащих жаропрочных никелевых сплавов	6	38
Воронцов В. А., Зайцев Г. Г., Ким Л. В. Исследование эмпирических зависимостей между характеристиками углерод-углеродных композиционных материалов с 3D армированием	2	43
Голенцов Д. А., Гулин А. Г., Лихтер В. А., Улыбышев К. Е. Диагностика металлических образцов по результатам исследования положительно заряженных микрочастиц, образующихся при их разрушении	10	23
Головин Ю. И., Тюрин А. И., Головин Д. Ю., Самодуров А. А. Термографический контроль изделий новыми методами мультимасштабного анализа нестационарных тепловых полей	6	23
Горунов А. И. Направленная кристаллизация образцов из нержавеющей стали 316L методом прямого лазерного нанесения металла	1, Ч. I	29
Григоров И. Г., Зайнулин Ю. Г., Григоров А. И. Исследование изображений микротрещин Палмквиста методом фрактального анализа	1, Ч. I	47
Гырьлов Е. И., Номоев А. В. Исследование коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости	9	41
Дроков В. Г., Дроков В. В., Мурьщенко В. В., Мухутдинов Ф. И., Скудаев Ю. Д., Халиуллин В. Ф. Диагностика узлов авиационных газотурбинных двигателей, омываемых смазочным маслом, по результатам анализа пробы смыва с диагностического слоя фильтроэлемента	8	39
Дроков В. Г., Дроков В. В., Мухутдинов Ф. И. Оценка технического состояния маслосистемы авиационных газотурбинных двигателей с помощью трибодиагностических методов	1, Ч. I	36
Душин М. И., Донецкий К. И., Караваев Р. Ю., Платонов А. А. Исследование образцов полимерных композиционных материалов с неровной поверхностью методом гидростатического взвешивания	8	32
Емельянов В. А., Емельянова Н. Ю. Использование нейронной сети для идентификации зон прогара при диагностике футеровки критического оборудования	4	27
Залога А. Н., Дубинин П. С., Якимов И. С., Безрукова О. Е., Бураков С. В., Гусев К. А., Семенкина М. Е. Полнопрофильный рентгенофазовый анализ на основе метода Ритвельда, самоконфигурируемого многопопуляционного генетического алгоритма и данных элементного анализа	3	25
Захаров В. П., Фахретдинов Р. К., Галиев Л. Р., Садригдинов А. Р., Лаздин Р. Ю., Чернова В. В. Исследование влияния дисперсности наполнителя растительного происхождения на физико-химические и реологические свойства композиций на основе вторичного полипропилена	9	46
Кадолич Ж. В. Исследование электрофизических свойств растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии	2	38
Калиенко М. С., Волков А. В., Желнина А. В. Исследование газонасыщенного слоя в титановых сплавах после изотермического отжига	3	32
Ким В. А., Якубов Ч. Ф., Щелкунов Е. Б., Самар Е. В. Исследование адгезионно-активных поверхностных структур в быстрорежущей стали Р6М5	12	40
Киселев Ф. Д. Исследование структуры материала рабочих лопаток турбин авиационных газотурбинных двигателей в процессе эксплуатации	2	28
Киселев Ф. Д. Исследование фаз игольчатой (пластинчатой) морфологии в материале лопаток турбин газотурбинных двигателей	3	36
Колядов Е. В., Рассохина Л. И., Висик Е. М., Герасимов В. В., Филонова Е. В. Исследование монокристаллических рабочих турбинных лопаток из сплава ЖСЗ2 с перспективной схемой охлаждения	10	35
Крылов В. П. Моделирование электромагнитных свойств многокомпонентного материала	7	38
Крылов В. П. Расчет радиотехнических характеристик обтекателя из многокомпонентного материала с различным содержанием воды	8	36
Лазарев С. И., Головин Ю. М., Ковалев С. В., Рыжкин В. Ю. Метод автоматизированного определения морфологии селективно-проницаемой поверхности полимерных мембран ОПМН-П и ОФМН-К	9	34
Мальцев И. М. Исследование электропрокатанных материалов	11	36
Матвеева О. П., Патрикеев Ю. Б., Филянд Ю. М. Исследование кинетики сорбционных процессов в металлгидридных парах	5	27
Мишакин В. В., Серебряный В. Н., Гончар А. В., Ключников В. А. Измерение характеристик текстуры конструкционной стали 15ЮТА акустическим методом при усталостном разрушении	7	30
Наими Е. К., Базалевская С. С., Кугаенко О. М., Петраков В. С. Исследование акустических параметров монокристаллов лантан-галлиевого танталата, подвергнутых циклической деформации и термоудару	11	28
Некучаев В. О., Михеев М. М., Михеев Д. М. Исследование вязкости аномальных нефтей с помощью ротационного и вибрационного вискозиметров	12	45
Новиков С. В., Смирнов А. В., Исаенкова М. Г., Ермакова Н. С. Исследование остаточных термических напряжений в твердосплавных покрытиях, полученных по электроимпульсной технологии	11	42
Серебряный В. Н., Малышев И. А., Цайклер Д. Н., Мартыненко Н. С., Морозов М. М., Добаткин С. В. Исследование текстуры и механизмов деформации в магниевом сплаве МА2-1пч в процессе ротационнойковки	8	25
Ситанов Д. В., Пивоваренок С. А. Применение диэлектрического барьерного разряда для обнаружения поверхностных дефектов материалов	4	34
Хрипушин В. В., Мокшина Н. Я., Пахомова О. А. Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида-12	5	36
Чернышов В. Н., Жарикова М. В., Чернышов А. В. Микроволновый метод неразрушающего контроля теплофизических характеристик строительных материалов	10	29

Обмен опытом

Мокрицкий Б. Я., Усова Т. И., Ершова Т. Б., Мокрицкая Е. Б. Использование видеоизмерительных машин для исследования трещин в материалах с малой отражательной способностью	5	41
--	---	----

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Алексеев А. А., Большев К. Н., Иванов В. А., Сыромятникова А. С., Большаков А. М., Андреев А. С. Экспериментальное исследование скорости ветвления трещины в полимерах.	4	60
Анискович Е. В., Лепихин А. М., Москвичев В. В. Оценка статической трещиностойкости тонкостенных сосудов, работающих под давлением	9	55
Вакулюк В. С., Шадрин В. К., Сургутанов Н. А. Зависимость предела выносливости образцов с надрезами от глубины упрочненного поверхностного слоя	8	44
Воробьев Р. А., Евстифеева В. В., Литовченко В. Н., Мишакин В. В., Дубинский В. Н. Применение ультразвуковой диагностики для оценки трещиностойкости стали 38ХНЗМФА	2	64
Гаденин М. М. Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении	12	50
Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Анализ деформационно-силовых схем нагружения двухбалочных образцов	9	72
Григоренко В. Б., Морозова Л. В. Особенности разрушения метизов из стали 30ХГСА	5	45
Губенко С. И., Иванов И. И., Кононов Д. П. Влияние качества стали на усталостную прочность цельнокатаных колес	3	52
Ерышев В. А. Методика исследований механических свойств железобетона	12	61
Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Осипов К. О. Исследование влияния структуры и элементного состава сплава на результаты магнитного контроля напряженного состояния металла	7	55
Зайдес С. А., Горбунов А. В. Определение глубины наклепанного слоя при центробежном обкатывании маложестких валов	9	64
Иванов А. М., Коваленко Н. Д., Рааб Г. И. Влияние комбинированного воздействия экструзии и винтового прессования на механические свойства низкоуглеродистой стали при низкой температуре	1, Ч. I	66
Ильин А. В., Артемьев Д. М., Филин В. Ю. Анализ корреляции критических температур вязкохрупкого перехода и температуры торможения хрупкого разрушения на основе численного моделирования МКЭ.	2	46
Ильин А. В., Артемьев Д. М., Филин В. Ю. Моделирование МКЭ распространения и торможения хрупкого разрушения в пластинах с исходной трещиной	1, Ч. I	56
Курашкин К. В. О способе ультразвукового контроля механических напряжений	7	62
Лисин Ю. В., Махутов Н. А., Неганов Д. А., Студенов Е. П., Скородумов С. В. Комплексные механические испытания для расчетов прочности магистрального трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов	4	47
Маркочев В. М. Математическая модель перехода материала из упругого состояния в упругопластическое.	8	55
Маркочев В. М. О математическом обобщении формулы С. Я. Яремы	5	60
Маркочев В. М., Егоров Г. П. Деформации и напряжения в консольной системе «пленка – подложка»	3	61
Махутов Н. А. Комплексные исследования процессов разрушения материалов и конструкций	11	46
Махутов Н. А. Спектральный акусто-эмиссионный анализ процесса деформирования и повреждения	10	53
Махутов Н. А., Гаденин М. М. Развитие фундаментальных и прикладных исследований в области машиноведения с использованием критериев прочности, ресурса, живучести и безопасности.	10	41
Махутов Н. А., Зацаринный В. В. Статистический и вероятностный анализ механических свойств для разных технологических выборок.	1, Ч. I	50
Морозов Е. М., Солдатенков А. П. Статистические характеристики износа рельсовых сталей при фреттинг-усталости	11	70
Москвичев В. В., Чабан Е. А. Анализ развития усталостных трещин в подкрановых балках	7	47
Москвичев Е. В., Еремин Н. В. Экспериментальные исследования физико-механических свойств материала литой изоляции токопровода	5	55
Орлов М. Р., Морозова Л. В. Исследование характера разрушения валов винта из стали 40ХН2МА	6	44
Рябенков Н. Г. О напряженном состоянии соединения при изгибе балки с упругим покрытием	8	50
Савкин А. Н., Андроник А. В., Бадиков К. А., Седов А. А. Исследование кинетики роста усталостных трещин в сталях в зависимости от характера переменного нагружения	3	43
Столяров В. В., Мисоченко А. А., Григорьев Е. Г., Жолнин А. Г., Кляцкина Е. А. Исследование трибологических свойств нанокомпозита $Al_2O_3 + Г$, полученного методом плазменно-искрового спекания.	6	52
Туманов Н. В. Устойчивый рост усталостных трещин: микромеханизм и математическое моделирование	11	52
Туманов Н. В., Воробьева Н. А., Калашникова А. И., Калинин Д. В., Кожаринов Е. В. Комплексная фрактодиагностика авиационных конических зубчатых колес	2	55
Урнев А. С., Чернятин А. С., Матвиенко Ю. Г., Разумовский И. А. Экспериментально-численное определение размеров дефектов типа расслоения в слоистых композитных материалах	10	59
Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А., Рукин Ю. Б. Угломер для испытаний на кручение	6	59
Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А., Рукин Ю. Б. Устройство для пластического сжатия длинномерных цилиндрических образцов в условиях линейного напряженного состояния	8	61
Чурбаев Р. В., Вичужанин Д. И. Устройство для измерения момента кручения при нагружении материала методом Бриджмена.	4	66

Обмен опытом

Максимов А. Б., Шевченко И. П., Ерохина И. С. Определение составляющих ударной вязкости металла при испытаниях на ударный изгиб	12	68
---	----	----

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Боклов В. Б. Статистический метод скорейшего улучшения отклика	11	74
Бушин С. А. Непараметрический алгоритм построения классификационной структуры характеристик испытаний на герметичность	1, Ч. I	71
Левин В. И. Интервальные уравнения в задачах обработки данных	3	73
Лисаченко Н. Г., Попов А. Г., Думанский А. М. Принятие решений при расчете статистически обоснованных характеристик полимерных композиционных материалов на этапе анализа выбросов	5	74
Мохов А. С., Толчеев В. О. Анализ публикационной активности ведущих стран в области квантовых технологий	7	67
Орлов А. И. Многообразие моделей регрессионного анализа (обобщающая статья)	5	63
Орлов А. И. Ошибки при использовании коэффициентов корреляции и детерминации	3	68
Тырсин А. Н. Скалярная мера взаимозависимости между случайными векторами	7	76

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Kuzin A. Yu. and Kozlov A. D. Status and Results of Russian National Standard Reference Data Service (50 years since foundation)	2	73
Бибешко Г. И., Омелянюк Г. Г., Усов А. И. Роль и значение концепции отношения правдоподобия для оценки и интерпретации результатов судебно-экспертной деятельности	6	70
Бурлак А. А. Росаккредитация и международное признание национальной системы аккредитации	8	70
Дворкин В. И. Компьютеризация лабораторий. Современное состояние и метрологические аспекты.	4	73
Кропанев А. Ю. Методики анализа воздушных сред. Аттестация и организация внутрилабораторного контроля качества результатов анализа.	8	65
Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П., Сергеева А. С., Шохина О. С. Эталонная установка на основе термogravиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173	6	63
Назаренко Д. В., Родин И. А., Шпигун О. А. Применение машинного обучения в аналитическом контроле препаратов лекарственных растений	10	67
Чепкова И. Ф., Крейнин С. В., Пономарева О. И. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания как доказательная база компетентности лабораторий	2	70

Всемирный день метрологии

Milton M. Using the rules of nature to create the rules of measurement	4	71
Patoray St. Constant evolution of the International System of Units (SI)	4	72

ЮБИЛЕЙ

К 100-летию со дня рождения Исаака Ароновича Биргера	11	88
--	----	----

Авторский указатель за 2018 г.

С
Chernyshov V. D. 4(5)

К
Kozlov A. D. 2(73)
Kuzin A. Yu. 2(73)

М
Milton M. 4(71)
Mongjoo Jang. 4(5)

Р
Patoray St. 4(72)
Pirogov A. V. 4(5)

Р
Rozhanets V. V. 4(5)

С
Shpigun O. A. 4(5)

Т
Tataurova O. G. 4(5)

А
Абросимова Г. Е. 6(34)
Акланд М. И. 1, Ч. II(6)
Аксенов О. И. 5(32)
Алексеев А. А. 4(60)
Алексеева Т. Ю. 4(16)
Алехина О. В. 9(51)
Алиева З. М. 3(21)
Алиева Р. А. 3(21)
Ананьин В. М. 7(34)
Андреев А. С. 4(60)
Андроник А. В. 3(43)
Анискович Е. В. 9(55)
Анищенко О. А. 10(12)
Аношин О. С. 5(20)
Ань Нгуен Ван 2(18)
Аронин А. С. 5(32)
Артемьев Д. М. 1, Ч. I(56), 2(46)
Архипцев Д. Ф. 5(20)
Асадчиков В. Е. 12(32)
Астахова И. В. 10(12)

Б
Бадиков К. А. 3(43)
Базалевская С. С. 11(28)
Базьянова В. В. 1, Ч. II(49)
Барановская В. Б. 11(9), 12(25)
Барышников М. П. 4(41)
Батюшев Р. С. 3(13)

Бахманова Ф. Н. 3(21)
Бебешко Г. И. 6(70)
Безрукова О. Е. 3(25)
Белякова Н. В. 6(11)
Бехтерев А. Н. 4(41)
Бичаев В. Б. 5(14)
Бокк Д. Н. 12(5)
Боков В. Б. 11(74)
Большаков А. М. 4(60)
Большев К. Н. 4(60)
Брусницын Д. В. 8(5)
Будаева В. В. 10(5)
Будников Г. К. 5(5), 8(5)
Бузмаков А. В. 12(32)
Булычева Е. В. 2(23)
Бураков С. В. 3(25)
Бурлак А. А. 8(70)
Бутырская Е. В. 6(11)
Бушин С. А. 1, Ч. I(71)
Буяновская А. Г. 7(16), 8(20)

В
Вакулюк В. С. 8(44)
Валиахметова Е. Н. 1, Ч. II(46)
Варламова Р. М. 8(5)
Васекина Т. Ф. 4(22)
Вахнина О. В. 10(12)
Вигдорович В. И. 7(42), 9(51)
Висик Е. М. 6(38), 10(35)
Вичужанин Д. И. 4(66)
Владимирова С. А. 1, Ч. I(10)
Волков А. В. 3(32)
Воробьев Р. А. 2(64)
Воробьева Н. А. 2(55)
Воронова О. Б. 2(5)
Воронцов В. А. 2(43)
Воропаев А. А. 6(59), 8(61)
Вячеславов А. В. 5(14), 6(5)

Г
Гаденин М. М. 10(41), 12(50)
Галиев Л. Р. 9(46)
Галиева З. Р. 3(5)
Гаськов А. М. 11(5)
Гатиятуллина Л. Я. 6(18)
Герасимов В. В. 10(35)
Герасимов В. В. 6(38)
Глинская И. В. 4(16)
Голенцов Д. А. 10(23)
Голованов В. И. 3(13)
Голованов С. В. 3(13)
Головин Д. Ю. 6(23)
Головин Ю. И. 6(23)
Головин Ю. М. 9(34)

Голубева В. Н. 10(12)
Гольцев В. Ю. 9(72)
Гончар А. В. 7(30)
Горбунов А. В. 9(64)
Горунов А. И. 1, Ч. I(29)
Григоренко В. Б. 5(45)
Григоров А. И. 1, Ч. I(47)
Григоров И. Г. 1, Ч. I(47)
Григорьев Е. Г. 6(52)
Гринштейн И. Л. 10(20)
Гришнова Н. Д. 5(20)
Губенко С. И. 3(52)
Гудзенко Л. В. 1, Ч. I(21)
Гулин А. Г. 10(23)
Гурский В. С. 12(20)
Гусев К. А. 3(25)
Гырылов Е. И. 9(41)

Д
Дворецков Р. М. 1, Ч. I(14), 11(15)
Дворкин В. И. 4(73)
Дегтев М. И. 11(23)
Дейнека В. И. 2(18)
Дейнека Л. А. 2(18)
Делятинчук Н. Н. 10(20)
Дзвонковский С. Л. 7(16), 8(20)
Добаткин С. В. 8(25)
Донецкий К. И. 8(32)
Доронина М. С. 11(9)
Дорохов А. В. 7(42)
Дроков В. В. 1, Ч. I(36), 8(39)
Дроков В. Г. 1, Ч. I(36), 8(39)
Дубинин П. С. 3(25)
Дубинский В. Н. 2(64)
Думанский А. М. 5(74)
Душин М. И. 8(32)
Дьячкова И. Г. 12(32)

Е
Евстифеева В. В. 2(64)
Егоров Г. П. 3(61)
Емельянов В. А. 4(27)
Емельянова Н. Ю. 4(27)
Еремин Н. В. 5(55)
Ермакова Н. С. 11(42)
Ермолаева Т. Н. 2(11), 5(14), 6(5)
Ерохина И. С. 12(68)
Ершова Т. Б. 5(41)
Ерышев В. А. 12(61)
Ефимова Ю. Ю. 4(41)

Ж
Жарикова М. В. 10(29)
Желнина А. В. 3(32)

Жогова К. Б. 10(12)
Жолнин А. Г. 6(52)

З

Загвоздкина Т. Н. 1, Ч. I(14)
Загидулин Р. В. 7(55)
Загидулин Т. Р. 7(55)
Загороднова И. Н. 1, Ч. II(41)
Зайдес С. А. 9(64)
Зайнулин Ю. Г. 1, Ч. I(47)
Зайцев Г. Г. 2(43)
Залога А. Н. 3(25)
Захаров В. П. 9(46)
Зацаринный В. В. 1, Ч. I(50)
Золотов Д. А. 12(32)

И

Иванов А. М. 1, Ч. I(66)
Иванов В. А. 4(60)
Иванов И. И. 3(52)
Игнатенко Т. И. 1, Ч. II(33)
Ильин А. В. 1, Ч. I(56), 2(46)
Исаенкова М. Г. 11(42)

К

Кабанов Ю. П. 5(32)
Кадолич Ж. В. 2(38)
Калашникова А. И. 2(55)
Калиенко М. С. 3(32)
Калин Б. А. 7(34)
Калинин Д. В. 2(55)
Калинина А. А. 10(12)
Караваев Р. Ю. 8(32)
Карачевцев Ф. Н. 1, Ч. I(14)
Карачевцев Ф. Н. 11(15)
Кашеева Е. И. 10(5)
Ким В. А. 12(40)
Ким Л. В. 2(43)
Киселев Ф. Д. 2(28), 3(36)
Китаева Д. Х. 7(16)
Китаева Д. Х. 8(20)
Клюшников В. А. 7(30)
Кляцкина Е. А. 6(52)
Князева Л. Г. 7(42)
Ковалев С. В. 9(34)
Коваленко Н. Д. 1, Ч. I(66)
Кожаринов Е. В. 2(55)
Колпакова Е. К. 1, Ч. II(23)
Колядов Е. В. 6(38), 10(35)
Комина И. Г. 1, Ч. II(28)
Коновалова О. А. 8(5)
Кононенко Е. И. 2(5)
Кононов Д. П. 3(52)
Конопкина И. А. 10(12)
Кораблева А. Ю. 10(12)
Коркина Д. А. 10(20)
Короткова Е. И. 2(23)

Котков А. П. 5(20)
Котляревская Э. Н. 1, Ч. II(28), 46)
Кочетова Ж. Ю. 7(21)
Кошель Е. С. 11(9)
Крашенинина М. П. 6(63)
Крейнин С. В. 2(70)
Кривоносов Ю. С. 12(32)
Кропанев А. Ю. 8(65)
Кротова А. А. 1, Ч. I(10)
Крылов В. П. 7(38), 8(36)
Кугаенко О. М. 11(28)
Кузин А. И. 10(20)
Кузьмин Р. С. 7(34)
Кузьмина Т. Г. 8(15)
Кулагина Е. С. 1, Ч. II(54)
Курашкин К. В. 7(62)
Кутуков П. С. 11(5)
Куфтырев Р. Ю. 4(16)

Л

Лабусов В. А. 12(5)
Лазарев С. И. 9(34)
Лаздин Р. Ю. 9(46)
Латыпова З. Г. 6(18)
Лашёнова Е. А. 1, Ч. II(28, 33, 38)
Левин В. И. 3(73)
Левинская О. А. 7(16)
Лепендина О. Л. 8(20)
Лепихин А. М. 9(55)
Летов А. Ф. 11(15)
Лисаченко Н. Г. 5(74)
Лисин Ю. В. 4(47)
Литовченко В. Н. 2(64)
Лихтер В. А. 10(23)

М

Магеррамов А. М. 3(21)
Максимов А. Б. 12(68)
Максимов А. С. 11(23)
Малинкина Ю. Ю. 5(14)
Мальшев И. А. 8(25)
Мальцев И. М. 11(36)
Маркочев В. М. 3(61), 5(60),
8(55), 9(72)
Мартыненко Н. С. 8(25)
Марютина Т. А. 7(7)
Маслова Н. В. 7(21)
Матвеева О. П. 5(27)
Матвиенко Ю. Г. 10(59)
Махутов Н. А. 1, Ч. I(5, 50),
4(47), 10(41, 53), 11(46)
Медведев А. П. 11(23)
Медведевских М. Ю. 6(63), 12(25)
Медянцева Э. П. 8(5)
Мисоченко А. А. 6(52)
Михеев Д. М. 12(45)
Михеев М. М. 12(45)
Мишакин В. В. 2(64), 7(30)

Мокрицкая Е. Б. 5(41)
Мокрицкий Б. Я. 5(41)
Мокрушина Е. Р. 7(26)
Мокшина Н. Я. 5(36)
Морозов Е. М. 11(70)
Морозов М. М. 8(25)
Морозова Л. В. 5(45), 6(44)
Морохов П. В. 7(34)
Москвичев В. В. 7(47), 9(55)
Москвичев Е. В. 5(55)
Мохов А. С. 7(67)
Мубаракова Л. Р. 5(5)
Мурыщенко В. В. 8(39)
Мусина Н. С. 7(7)
Мухутдинов Ф. И. 1, Ч. I(36),
8(39)

Н

Назаренко Д. В. 10(67)
Наими Е. К. 11(28)
Неганов Д. А. 4(47)
Некучаев В. О. 12(45)
Неудачина Л. К. 3(5)
Никашина В. А. 8(15)
Николаева А. А. 2(23)
Новиков С. В. 11(42)
Номоев А. В. 9(41)

О

Омельянюк Г. Г. 6(70)
Орлов А. И. 3(68), 5(63), 7(5)
Орлов Г. В. 11(15)
Орлов М. Р. 6(44)
Орлова Н. Н. 5(32)
Осипов К. О. 7(55)
Остроухова У. А. 2(11)

П

Патрикеев Ю. Б. 5(27)
Пахомова О. А. 5(36)
Петраков В. С. 11(28)
Петров П. С. 11(15)
Пивоваренок С. А. 4(34)
Платонов А. А. 8(32)
Пономарева О. И. 2(70)
Поносов В. И. 1, Ч. II(6)
Попкова Г. Н. 1, Ч. II(49)
Попов А. Г. 5(74)
Приходько К. Я. 1, Ч. I(10)
Пузырев И. С. 3(5)
Пухова О. Е. 4(22)

Р

Рааб Г. И. 1, Ч. I(66)
Разумовский И. А. 10(59)
Рассохина Л. И. 10(35)
Родин И. А. 10(67)

Романова Ю. Н. 7(7)
 Ромашова Т. В. 8(15)
 Рукин Ю. Б. 6(59), 8(61)
 Румянцева М. Н. 11(5)
 Русаков А. А. 12(32)
 Рыжкин В. Ю. 9(34)
 Рыжов А. М. 4(41)
 Рыскужина И. В. 4(41)
 Рябенков Н. Г. 8(50)

С

Савкин А. Н. 3(43)
 Садритдинов А. Р. 9(46)
 Самар Е. В. 12(40)
 Самодуров А. А. 6(23)
 Саяхов М. Д. 6(18)
 Светлов И. Л. 1, Ч. I(14)
 Севрюков О. Н. 7(34)
 Седов А. А. 3(43)
 Селеменев В. Ф. 6(11)
 Семенкина М. Е. 3(25)
 Сергеева А. С. 6(63)
 Серебряный В. Н. 7(30), 8(25)
 Ситанов Д. В. 4(34)
 Скородумов С. В. 4(47)
 Скосырев А. И. 5(20)
 Скудаев Ю. Д. 8(39)
 Смирнов А. В. 11(42)
 Созин А. Ю. 5(20)
 Солдатенков А. П. 11(70)
 Сорочкина Т. Г. 5(20)
 Степановских В. В. 1, Ч. II
 (5, 14, 23)
 Столяров В. В. 6(52)
 Студенов Е. П. 4(47)
 Сургутанов Н. А. 8(44)
 Суханов П. Т. 7(21)
 Сыромятникова А. С. 4(60)

Т

Таланова В. Н. 8(20)
 Теселкина А. Э. 4(16)
 Титова А. Д. 5(14)

Титова А. Д. 6(5)
 Толчеев В. О. 7(67)
 Торопов Л. И. 7(26)
 Третьякова М. В. 1, Ч. II(33, 38)
 Трофимова А. Г. 1, Ч. II(33)
 Туманов Н. В. 2(55), 11(52)
 Тырсин А. Н. 7(76)
 Тюрин А. И. 6(23)

У

Улыбышев К. Е. 10(23)
 Урнев А. С. 10(59)
 Урядников А. А. 7(42)
 Урядникова М. Н. 9(51)
 Усенко С. И. 10(12)
 Усов А. И. 6(70)
 Усова Т. И. 5(41)

Ф

Фахретдинов Р. К. 9(46)
 Федотов П. С. 4(12)
 Федюнина Н. Н. 4(12)
 Филатова Д. Г. 1, Ч. I(10), 11(5)
 Филин В. Ю. 1, Ч. I(56), 2(46)
 Филонова Е. В. 6(38), 10(35)
 Философов Д. В. 4(12)
 Филянд Ю. М. 5(27)
 Фокина Л. С. 1, Ч. II(54)

Х

Халиуллин В. Ф. 8(39)
 Харитонова Е. Ю. 12(20)
 Хван А. Д. 6(59), 8(61)
 Хван Д. В. 6(59), 8(61)
 Холмогорова А. С. 3(5)
 Хрипушин В. В. 5(36)
 Хузагалеева Р. К. 1, Ч. II(23)

Ц

Цайклер Д. Н. 8(25)
 Цепкова В. В. 6(5)
 Цыганкова Л. Е. 7(42)

Цыганкова Л. Е. 9(51)
 Цюпко Т. Г. 2(5)

Ч

Чабан Е. А. 7(47)
 Чепкова И. Ф. 2(70)
 Черникова И. И. 2(11)
 Чернова В. В. 9(46)
 Чернова О. Ю. 5(20)
 Чернышов А. В. 10(29)
 Чернышов В. Н. 10(29)
 Чернятин А. С. 10(59)
 Чурбаев Р. В. 4(66)
 Чуховский Ф. Н. 12(32)
 Чырагов Ф. М. 3(21)

Ш

Шадрин В. К. 8(44)
 Шакирова Е. А. 3(5)
 Шапошник В. А. 6(11)
 Шахова Ю. Н. 1, Ч. II(41, 49)
 Шевченко И. П. 12(68)
 Шель Е. Ю. 7(42)
 Шель Н. В. 7(42)
 Шмыгтько И. М. 6(34)
 Шохина О. С. 6(63)
 Шпигун О. А. 10(67)

Щ

Щелкунов Е. Б. 12(40)

Э

Эндеберя Т. С. 1, Ч. II(41)

Ю

Юминова А. А. 11(23)

Я

Якимов И. С. 3(25)
 Якубов Ч. Ф. 12(40)
 Якушев Е. А. 4(12)