

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 9 2019
Том 85

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

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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

Журнал «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» включен
в список изданий, рекомендованных
ВАК при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2019

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

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства “Фолиум”
127411, Москва,
Дмитровское ш., 157, стр. 6.
Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 20.09.2019
Формат 60 × 88 1/8.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И.** Модифицированные твердоконтактные сенсоры для определения цефуроксима и цефалексина в лекарственных средствах и ротовой жидкости . . . 5
- Турсова Е. В., Лышиков А. Н., Насакин О. Е., Андреева Е. В.** Образование ионных ассоциатов с пирогаллоловыми комплексами сурьмы (III) и их применение для ее спектрофотометрического определения 15
- Ельцова Н. О., Будко Е. В.** Применение методов матричного анализа и графического ранжирования массива экспериментальных данных ИК-спектроскопии для изучения межкомпонентных процессов в смесях фенирамина малеата 22

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Красавин В. В., Красавин А. В.** Исследование упругих свойств монокристаллов гексагональных металлов 29
- Афонин Н. Н., Логачева В. А.** Моделирование реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов 35
- Атлуханова Л. Б., Козлов Г. В., Долбин И. В.** Оценка структурного состояния углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозитов 42
- Степаненко А. В.** Исследование анизотропии свойств поликристалла на основе текстурных данных 46

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Гладштейн В. И., Любимов А. А.** Оценка ресурса высокотемпературных элементов роторов турбин путем моделирования уменьшения сплошности металла 52
- Махутов Н. А.** Обобщенные закономерности повреждаемости и сплошности при оценках долговечности в условиях переменности режимов нагружения 61
- Голубовский Е. Р., Волков М. Е., Эммаусский Н. М.** Метод определения границ стадии устойчивого роста трещины усталости и параметров уравнения Паррса 66

Редакционная коллегия:

Главный редактор

КАРПОВ Юрий Александрович,
академик РАН, ИОНХ РАН
им. Н. С. Курнакова, Москва

БАРИНОВ Сергей Миронович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университета
науки и технологии, Норвегия, Тронхейм

БУБЛИК Владимир Тимофеевич,
профессор докт. физ.-мат. наук, МИСиС,
Москва

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,
акад. РАН, РГУНИГ им. И. М. Губкина,
Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,
профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,
профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета,
ЮАР, Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,
академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,
профессор Университета имени Йосипа
Юрая Штросмайера, Хорватия, Осиек

КУСЕЛЬМАН Илья,
докт. техн. наук, Израиль, Модиин

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

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
чл.-корр. РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

Докт. хим. наук **В. Б. БАРАНОВСКАЯ**, докт. техн. наук **Г. И. БЕ-
БЕШКО**, 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

№ 9 2019
VOL. 85

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

Published since 1932

Publisher Address:

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

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

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

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2019

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

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

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 20.09.2019
Format 60 × 88 1/8.

Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I.** Modified solid-contact sensors for determination of cefuroxime and cefalexin in medicines and oral fluid 5
- Turusova E. V., Lyshchikov A. N., Nasakin O. E., Andreeva E. V.** Formation of ionic associates with pyrogallol complexes of antimony (III) and their application for spectrophotometric determination of antimony 15
- Eltsova N. O., Budko E. V.** Methods of the matrix analysis and graphic ranking of the array of the experimental IR spectroscopy data in studying the inter-component processes in the mixture of pheniramine maleate and naproxen 22

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

- Krasavin V. V., Krasavin A. V.** Study of the elastic properties of hexagonal metal single crystals 29
- Afonin N. N., Logacheva V. A.** Modeling of the reaction interdiffusion in the polycrystalline systems with limited component solubility 35
- Atlukhanova L. B., Kozlov G. V., Dolbin I. V.** Evaluation of the structural state of carbon nanotubes in the polymer matrix of nanocomposites 42
- Stepanenko A. V.** Study of the anisotropy of the polycrystal properties based on texture data 46

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Gladshstein V. I., Liubimov A. A.** Assessment of the residual life of the high-temperature elements of the turbine rotors through modeling the reduction of the metal continuity 52
- Makhutov N. A.** The generalized regularities of damageability and integrity in estimations of the endurance in conditions of variability of loading regimes 61
- Golubovskiy E. R., Volkov M. E., Emmausskiy N. M.** A method for determination of the boundaries of the stage of steady fatigue crack growth and parameters of Paris equation 66

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yury A.,

Academician of RAS, Kumakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yury A.,

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

ISAEV Lev K.,

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

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

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

KOŽAKH Dražan,

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

KUSELMAN Ilya,

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

MATVIENKO Yury G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M.,

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

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

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

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in-Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A.,

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

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

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

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-5-14>

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕФУРОКСИМА И ЦЕФАЛЕКСИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ И РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ

© Елена Григорьевна Кулапина^{1*}, Анастасия Евгеньевна Дубасова¹,
Ольга Ивановна Кулапина²

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

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

*Статья поступила 14 мая 2019 г. Поступила после доработки 11 июня 2019 г.
Принята к публикации 24 июля 2019 г.*

Цефуроксим и цефалексин — цефалоспориновые антибиотики широкого спектра действия. Для их определения в различных объектах используют спектроскопические, хроматографические, электрохимические, иммуноферментные и другие методы, которые требуют применения дорогостоящей аппаратуры и органических растворителей. Потенциометрические сенсоры позволяют экспрессно детектировать цефалоспориновые антибиотики в малых объемах проб, без предварительной пробоподготовки. Предложены модифицированные твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения цефуроксима и цефалексина в водных, биологических средах и фармацевтических препаратах. В качестве активных компонентов мембран использовали соединение тетрадециламмония (ТДА) с комплексом серебро (I) — цефуроксим ($\text{Ag}(\text{Cefur})_2$); модификаторы — полианилин и наночастицы оксида меди. Определены основные электроаналитические и операционные характеристики исследуемых сенсоров в водных растворах антибиотиков и на фоне жидкости ротовой полости (ЖРП). Исследуемые сенсоры на основе $\text{Ag}(\text{Cefur})_2/\text{TDA}$ характеризуются небольшим временем отклика: для модифицированных полианилином и наночастицами оксида меди — в пределах 5 – 10 с, для немодифицированных — 10 – 20 с. Линейный диапазон электродных функций сенсоров в растворах антибиотиков составляет $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, предел обнаружения — $7,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л для немодифицированных и $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л для модифицированных сенсоров. Дрейф потенциала составляет 6 – 12 и 4 – 6 мВ/сут, срок службы — 1,5 и 2 мес. для немодифицированных и модифицированных сенсоров соответственно. Модификаторы стабилизируют электродный потенциал и выполняют функцию медиатора электронного переноса, что приводит к улучшению электроаналитических характеристик сенсоров. Выявлено влияние окислительно-восстановительных агентов на свойства сенсоров: $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и FeCl_3 уменьшают интервалы линейности электродных функций, KI и соль Мора не влияют на характеристики сенсоров в растворах цефуроксима и цефалексина. Коэффициенты потенциометрической селективности модифицированных наночастицами CuO цефуроксим-селективных сенсоров по отношению к цефазолину, цефотаксиму и цефалексину близки к единице; K_{ij}^{pot} по отношению к неорганическим анионам, входящим в состав ротовой жидкости (Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), составляют $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует о возможности применения сенсоров для определения индивидуальных цефалоспориновых антибиотиков или их суммарного содержания в присутствии 100 – 1000-кратных избытков неорганических ионов в лекарственных и биологических средах, малых объемах проб, что важно при исследовании фармакокинетики антибиотиков, определения максимальной терапевтической дозы, корректировки процесса лечения.

Ключевые слова: потенциометрические сенсоры; полианилин; наночастицы оксида меди; цефуроксим; цефуроксим аксетил; цефалексин.

MODIFIED SOLID-CONTACT SENSORS FOR DETERMINATION OF CEFUROXIME AND CEFALEXIN IN MEDICINES AND ORAL FLUID

© Elena G. Kulapina^{1*}, Anastasia E. Dubasova¹, Olga I. Kulapina²

¹ Saratov State University, Department of Chemistry, 83 Astrakhanskaya st., Saratov, 410012, Russia; *e-mail: kulapinaeg@mail.ru

² Saratov State Medical University, 112 Bol'shaya Kazach'ya st., Saratov, 410012, Russia; e-mail: olgakulapina@mail.ru

Received May 14, 2019. Revised June 11, 2019. Accepted July 24, 2019.

Cefuroxime, cefuroxime axetil and cefalexin are broad-spectrum pluripotential cephalosporin antibiotics. Their determination in various objects suggests using expensive spectroscopic, chromatographic, electrochemical equipment and organic solvents. Potentiometric sensors can provide rapid detection of cephalosporin antibiotics in a small sample volume without a preliminary sample preparation. The study is aimed at the developing of modified solid-contact potentiometric sensors for determination of cefuroxime and cefalexin in aqueous, biological media, and pharmaceuticals. The electroanalytical characteristics of unmodified and modified polyaniline and copper oxide nanoparticle sensors are evaluated. Tetracyclammonium (TDA) with a silver (I) – cefuroxime complex are used as the active membrane components, whereas polyaniline and copper oxide nanoparticles are used as modifiers. The main electroanalytical and operational characteristics of the studied sensors in aqueous solutions of antibiotics and against the background of oral fluid (LRP) are determined. The results of comparative evaluation of the electroanalytical properties of unmodified and modified solid-contact sensors in aqueous media of some β -lactam antibiotics and against the background of oral fluid are presented. The sensors based on Ag (Cefur)₂TDA are characterized by a short response time: for modified polyaniline (PAN) and copper oxide nanoparticles within 5 – 10 sec, for unmodified — 10 – 20 sec. The linear range of the electrode functions for unmodified and modified sensors is 1×10^{-4} – 1×10^{-1} M, the detection limit is 7.4×10^{-5} M for unmodified and 6.3×10^{-5} M for modified sensors, respectively. The potential drift is 6 – 12 and 4 – 6 mV/day, service life is 1.5 and 2 months for unmodified and modified sensors, respectively. The modifiers stabilize the electrode potential, perform the function of the electron transfer mediator thus enhancing the electroanalytical characteristics of the sensors. The effect of the redox agents on the sensor properties is revealed: 1×10^{-3} – 1×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ and $FeCl_3$ solutions reduce the linearity intervals of the electrode functions, KI and Mohr's salt do not affect the characteristics of the sensors in cefuroxime and cefalexin solutions. The coefficients of potentiometric selectivity of cefuroxime-selective sensors (modified with CuO nanoparticles) with respect to cefazolin, cefotaxime, and cefalexin are close to unity; Kijpot with respect to inorganic anions being part of the oral fluid (Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) are $n \times 10^{-2}$ – $n \times 10^{-3}$. This indicates the possibility of using sensors for detecting individual cephalosporin antibiotics or their total content in the presence of 100 – 1000 fold excesses of inorganic ions in medicinal and biological environments, small sample volumes, which is important when studying the pharmacokinetics of antibiotics and in determination of the maximum therapeutic dose when adjusting the treatment process.

Keywords: potentiometric sensors; polyaniline; copper oxide nanoparticles; cefuroxime, cefuroxime axetil; cefalexin.

Введение

В связи с возрастающим количеством новых лекарственных веществ актуальна проблема их идентификации и определения как в отдельных пробах, так и в живых организмах [1].

Одними из наиболее эффективных химиотерапевтических препаратов современной медицины являются антибиотики. Их определение является достаточно трудоемкой задачей, степень сложности которой возрастает с увеличением числа активных соединений и продуктов их распада в биологических жидкостях и тканях организма [2].

Объектами настоящего исследования являются цефалоспориновые антибиотики широкого спектра действия различных поколений: цефалексин (первое поколение), цефуросим и цефуросим аксетил (второе поколение). Цефуросим наиболее активен в отношении грамотрицательных бактерий; цефуросим аксетил (эфир цефуросима) в настоящее время рассматривается как основной препарат для лечения любых внебольничных респираторных инфекций, причем при внебольничной пневмонии и хроническом бронхите он является препаратом выбора. Высокая

эффективность цефуросима аксетила отмечена при лечении острого среднего отита, а также стрептококкового тонзиллита у детей, его назначают при стафилококковых инфекциях мочевыводящих путей (главным образом пиелонефрите) [2].

На сегодняшний день высокоточный анализ фармацевтических препаратов на содержание антибиотиков предусматривает применение дорогостоящих методов, таких как ВЭЖХ, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, спектрофотометрия, капиллярный электрофорез [3 – 9], и отличается длительностью, сложностью процессов пробоподготовки и самого анализа, а также требует использования хорошо оборудованных аналитических лабораторий и наличия высококвалифицированного персонала. Это делает такой анализ недоступным для большинства предприятий, медицинских учреждений и органов контроля.

В связи с этим актуальной является разработка экспрессных безреагентных методов анализа лекарственных препаратов на содержание антибиотиков в водных и биологических средах, в частности, электрохимических сенсорных мето-

дов анализа. Среди известных на сегодняшний день типов химических сенсоров экспрессностью, относительной простотой, невысокой стоимостью обладают амперометрические и потенциометрические сенсоры.

В последнее время разрабатываются химически модифицированные сенсоры с улучшенными характеристиками. Модифицирование проводят путем нанесения на поверхность электродного материала химических соединений: токопроводящих полимеров, полимерных пленок, различных оксидов, наноматериалов [10].

Для определения лекарственных веществ в фармацевтических препаратах и биосредах применяют модифицированные вольтамперометрические (ВА) [11], амперометрические биосенсоры [12 – 16], ПД-сенсоры [17], потенциометрические сенсоры [18, 19]. Описаны модифицированные угольно-пастовые вольтамперометрические сенсоры для определения цефотаксима в моче, сыворотке крови [20, 21], стеклоглеродные ВА-сенсоры для определения сульфаметоксазола и триметоприма в фармпрепаратах [22], левофлоксацина в моче, сыворотке крови [23], тетрациклина в образцах пищи [24], фармпрепаратах [25], молоке [26], амоксициллина и ломефлоксацина в фармпрепаратах и моче человека [27], β -лактамовых антибиотиков в сточных водах [28], молоке, сыворотке крови и моче человека [29], потенциометрические сенсоры на основе печатных графитовых электродов для определения гентамицина в поверхностных водах [30], флулоксациллина в плазме крови и моче человека [31].

Жидкостные сенсоры, чувствительные к некоторым цефалоспориновым антибиотикам, предложены авторами работ [2, 18]: такие сенсоры, содержащие внутренний раствор, можно использовать только в вертикальном положении. Замена внутренних растворов сенсоров на твердый контакт обеспечивает ряд преимуществ твердоконтактных сенсоров: удобство эксплуатации, возможность использования при любой ориентации в пространстве для непрерывного контроля содержания антибиотиков в биосредах и контроля качества лекарственных средств.

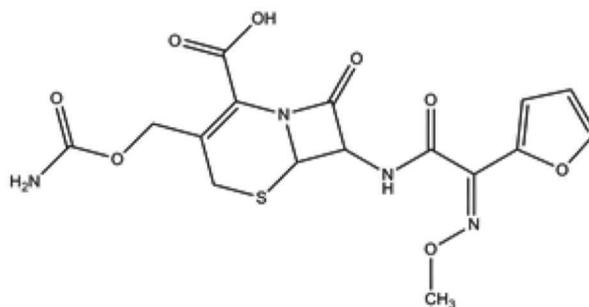
Для стабилизации потенциала твердоконтактных сенсоров используют различные модификаторы, в том числе, токопроводящие полимеры. Такие полимеры вводят в состав слоя, промежуточного между мембраной и токоотводом. Электронная проводимость этих полимеров обусловлена подвижностью делокализованных π -электронов в сопряженной структуре полимера.

Цель исследования — разработка модифицированных твердоконтактных потенциометрических сенсоров на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексным соединением серебро (I) – цефуросим, чувствительных к це-

фуросиму, цефуросиму аксетила, цефалексину, для экспрессного определения антибиотиков в модельных системах, лекарственных препаратах и ротовой жидкости.

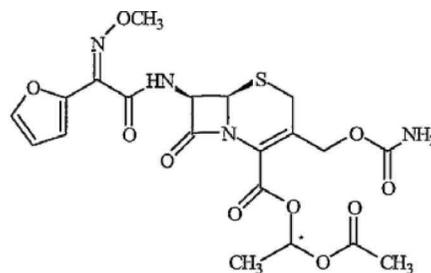
Экспериментальная часть

Аппаратура и реактивы. В работе использовали $1 \cdot 10^{-1}$ М растворы цефуросима (Cefur 1, действующее вещество — цефуросим) (ОАО «Красфарма», г. Красноярск) —

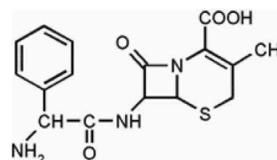


цефурабола (ООО «АБОЛмед», г. Новосибирск), цефуруса (ОАО «Синтез», г. Курган), приготовленные растворением точных навесок препаратов фармакопейной чистоты в дистиллированной воде. $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М растворы готовили последовательным разбавлением Cefur 1.

Растворы цефуросима аксетила (Cefur 2, Gloxo Operations UK, Ltd., Великобритания) —



и цефалексина (Ceflx, Hemomnt d.o.o., Черногория) —



готовили растворением их точных навесок с учетом содержания основного вещества в колбах на 25 мл, затем фильтровали через фильтр с белой лентой для отделения вспомогательных веществ.

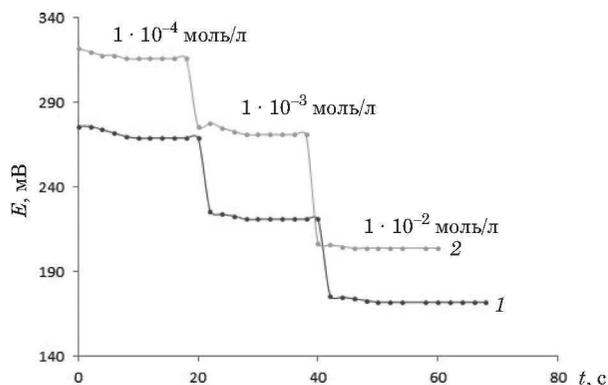
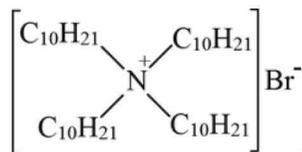


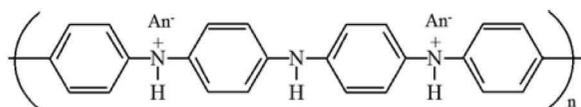
Рис. 1. Зависимость ЭДС от времени при скачкообразном изменении концентрации растворов цефуроксима для модифицированных ПАНИ (1) и наночастицами оксида меди (2) сенсоров

Fig. 1. The time dependence of emf during an abrupt change in the concentration of cefuroxime solutions for the sensors modified with polyaniline (1) and CuO nanoparticles (2)

В качестве противоиона при синтезе электродноактивных компонентов (ЭАК) использовали бромид тетрадециламмония (ТДА⁺) —



Модификаторами служили коммерческие препараты полианилин (ПАНИ) и наночастицы оксида меди ($d = 50$ нм):



В работе использовали твердоконтактные модифицированные сенсоры собственного изготовления на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексным соединением серебра (I) — цефуроксим ($\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TДА}$); электронный проводник — графит.

Синтез электродно-активных компонентов и изготовление мембран описаны в работе [32]. Для изготовления полимерных пластифицированных мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, дибутилфталат (ДБФ) и циклогексанон (ЦГ); соотношение ПВХ:ДБФ составляло 1:3; $C_{\text{ЭАК}} = 1 - 2$ %. Модификаторы вносили непосредственно в мембрану с электродно-активным соединением: соотношение ЭАК:модификатор составляло 2:1.

В данной работе для стабилизации электродного потенциала твердоконтактных потенциометрических сенсоров, чувствительных к β -лак-

тамным антибиотикам, в роли ионоэлектронного трансдьюсера использовали электропроводящий полимер полианилин и наночастицы оксида меди.

Подготовка сенсоров к работе. Перед проведением измерений сенсоры кондиционировали в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе цефуроксима (цефалексина) в течение 24 ч для получения быстрого, воспроизводимого и стабильного отклика.

Измерения ЭДС проводили с использованием элемента с переносом: Ag/AgCl , $\text{KCl}_{\text{насыщ}}$ /исследуемый раствор/мембрана/графит.

Контакт между полуэлементами осуществляли через солевой мостик, заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

ЭДС цепи измеряли с помощью иономера «Эксперт-001-3(0.1)» при температуре 20 ± 3 °С (погрешность измерения — ± 1 мВ); электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Измерения ЭДС в анализируемых растворах проводили от меньшей концентрации к большей. Для ускорения достижения постоянного потенциала внешний раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки.

Время установления стационарного потенциала — время отклика сенсоров ($\tau = 0,95$) — определяли при скачкообразном изменении концентраций антибиотиков на порядок величины согласно рекомендациям ИЮПАК [33, 34]. Измерения проводили в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Для создания определенного значения pH к стандартным растворам цефуроксима (цефалексина) добавляли 0,1 М HCl или 0,1 М NaOH. Значение pH контролировали с помощью pH-метра типа рХ-150. Ионную силу $\mu = 0,1$ создавали добавлением 0,1 М NaCl. Для удаления белковых компонентов из смешанной слюны доноров использовали центрифугу ЦЛМИ-Р-10-01 «Элекон».

Содержание антибиотиков в модельных водных растворах, ротовой жидкости, лекарственных средствах определяли прямой потенциометрией (способом градуировочного графика или способом добавок); правильность результатов контролировали методом «введено — найдено».

Обсуждение результатов

Существенной особенностью строения цефалоспориновых антибиотиков является большая доля гетероатомов (наличие $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{S}$, и др.) — это потенциально комплексообразующие реагенты. Из литературы известно, что только ион серебра (I) образует отрицательно заряженные комплексные соединения с β -лактамами [35]. Состав и константы образования этих соеди-

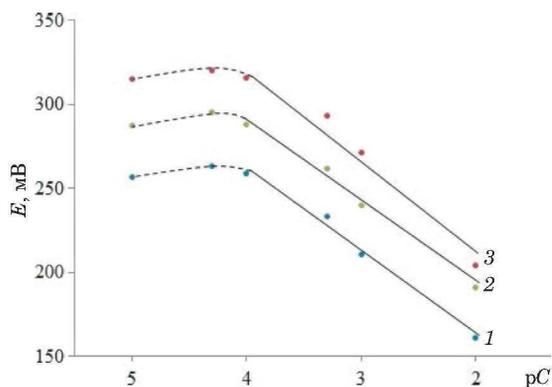


Рис. 2. Электродные функции сенсоров в водных растворах цефуроксима: немодифицированных (1), модифицированных ПАНи (2) и наночастицами CuO (3) ($C_{ЭАК} = 2\%$)

Fig. 2. Electrode functions of the sensors in cefuroxime aqueous solutions: unmodified (1), modified by polyaniline (2) and CuO nanoparticles ($C_{EAC} = 2\%$) (3)

нений определены методами спектрофотометрии и потенциометрии [32].

Время отклика сенсоров определяли при скачкообразном изменении концентрации растворов цефуроксима на порядок величины от меньшей концентрации к большей (рис. 1). Исследуемые сенсоры на основе $Ag(Cefur)_2TDA$ характеризуются небольшим временем отклика: для модифицированных полианилином и наночастицами оксида меди — в пределах 5–10 с, для немодифицированных — 10–20 с.

Уменьшение времени отклика при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным связано, вероятно, с образованием вблизи электродной поверхности со стороны водной фазы тонкого слоя, в котором происходит резкое уменьшение концентрации реагирующих веществ и толщина которого с увеличением концентрации электролита уменьшается.

Исследованы электроаналитические свойства твердоконтактных сенсоров на основе

Таблица 1. Электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных твердоконтактных сенсоров на основе $Ag(Cefur)_2TDA$ в растворах антибиотиков ($n = 3; P = 0,95$)

Table 1. Electroanalytical characteristics of unmodified and modified solid-state sensors based on $Ag(Cefur)_2TDA$ in antibiotic solutions ($n = 3; P = 0.95$)

ЭАК	Линейный диапазон электродной функции, моль/л	$S \pm \Delta S$, мВ/рС	C_{min} , моль/л	τ , с ($10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л)	ΔE , мВ/сут
$Ag(Cefur)_2TDA^*$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	50 ± 3	$7,4 \cdot 10^{-5}$	10–20	6–12
$Ag(Cefur)_2TDA - \text{ПАНи}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	52 ± 4	$6,6 \cdot 10^{-5}$	5–10	4–6
$Ag(Cefur)_2TDA - \text{CuO}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	54 ± 3	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4–8	4–6
$Ag(Cefur)_2TDA - \text{CuO}^{**}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	50 ± 5	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4–8	4–6
$Ag(Cefur)_2TDA - \text{CuO}^{***}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	48 ± 4	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4–8	4–6

В растворах: * — цефуроксима, ** — цефуроксима аксетила, *** — цефалексина.

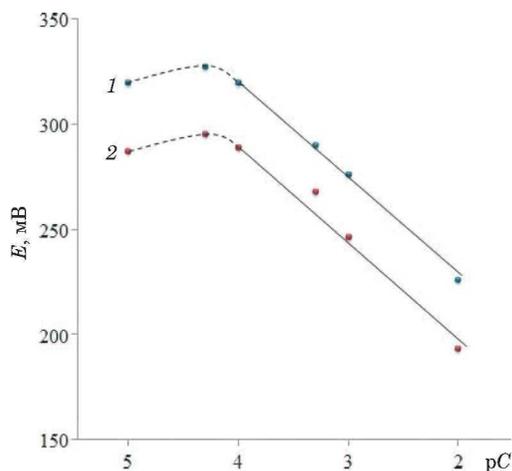


Рис. 3. Электродные функции сенсоров на основе $Ag(Cefur)_2TDA$ в растворах цефуроксим аксетила (1) и цефалексина (2) (модификатор — CuO, $C_{ЭАК} = 2\%$)

Fig. 3. Electrode functions of the sensors based on $Ag(Cefur)_2TDA$ in solutions of cefuroxime axetil (1) and cefalexin (2) (modifier — CuO, $C_{EAC} = 2\%$)

$Ag(Cefur)_2TDA$, модифицированных полианилином и наночастицами CuO, в растворах β -лактамных антибиотиков.

На рис. 2, 3 представлены электродные функции немодифицированных и модифицированных сенсоров в растворах цефуроксима, цефуроксима аксетила и цефалексина, а в табл. 1 — их электроаналитические характеристики. Сенсоры проявляют чувствительность к исследуемым антибиотикам и могут быть использованы для их определения в водных растворах.

Потенциалопределяющие реакции, протекающие в фазе мембран и на границе раздела электрод-раствор:



(диссоциация ионообменника и комплекса в фазе мембраны),

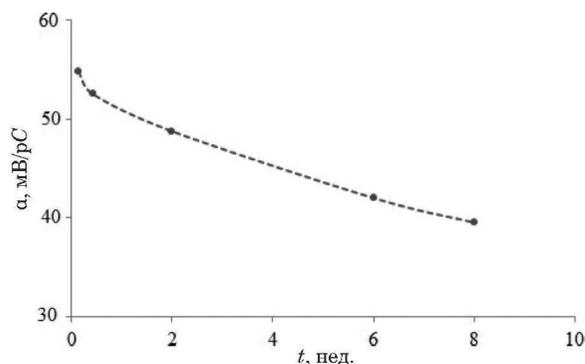


Рис. 4. Зависимость угловых коэффициентов электродных функций модифицированных сенсоров в растворах цефуроксима во времени (ЭАК — $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$)

Fig. 4. Time dependence of the angular coefficients of the electrode functions of the modified sensors in cefuroxime solutions (EAC — $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$)



$$\varphi = \text{const} - \nu \lg C_{\text{Cefur}}.$$

Сравнение электроаналитических свойств сенсоров показывает, что модифицирование поверхности мембран приближает крутизну электродных функций к нернстовским значениям для однозарядных ионов исследуемых антибиотиков; сокращается время отклика, уменьшается предел обнаружения антибиотиков, а интервалы линейности электродных функций одинаковы для исследуемых немодифицированных и модифицированных сенсоров.

Процесс перехода от ионной проводимости мембраны к электронной в проводнике достаточно сложен. Модификаторы осуществляют функции медиатора электронного переноса, электрокатализатора, способствуют химической конверсии аналита, его физико-химическому концентрированию на поверхности электрода [34].

Для определения срока службы сенсоров регистрировали электродные функции в свежеприготовленных растворах антибиотиков на протяжении длительного времени, и по изменению угла наклона судили о чувствительности данных электродов к антибиотикам (рис. 4). Срок службы сенсоров составил: 1,5 мес. для немодифицированных и 2 мес. для модифицированных.

Влияние кислотности среды. Поскольку исследуемые сенсоры проявляют чувствительность к анионным формам антибиотиков, было выявлено влияние кислотности среды на их состояние в водных и биологических средах. Цефуроксим — кислотный антибиотик, полностью диссоциирует при $\text{pH} = 5$, кислотность растворов цефуроксима при различных концентрациях остается постоянной ($\text{pH} = 6,0$). Цефалексин — амфотерный антибио-

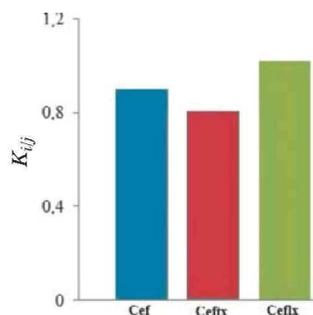


Рис. 5. Коэффициенты потенциометрической селективности модифицированных наночастицами CuO сенсоров (ЭАК — $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$)

Fig. 5. Potentiometric selectivity coefficients of the sensors modified with CuO nanoparticle (EAC — $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$)

тик, содержащий карбоксильную и аминогруппы. Диаграмма распределения различных форм цефалексина в зависимости от pH среды представлена в работе [18]. Показано, что в диапазоне $\text{pH} 2,5 - 7,5$ цефалексин существует в цвиттер-форме, при $\text{pH} > 8$ содержание анионной формы в растворе более 95 %. В водных растворах ($\text{pH} 6,0$), ротовой жидкости ($\text{pH} 6,8 - 7,4$) антибиотики присутствуют в виде анионов.

Влияние окислителей и восстановителей. Чувствительность сенсоров к наличию в растворах окислительно-восстановительных агентов изучали в присутствии $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М растворов окислителей (бихромат-анионов, катионов железа (III)) и восстановителей (йодид-аниона, катионов железа (II)). Присутствие водных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и FeCl_3 сужает интервалы линейности электродных функций твердоконтактных сенсоров, KI и соль Мора не влияют на угловые коэффициенты и интервалы линейности электродных функций сенсоров в растворах цефуроксима и цефалексина.

Коэффициенты потенциометрической селективности. Важнейшей характеристикой ионселективных электродов является коэффициент потенциометрической селективности K_{ij}^{pot} . В общем случае K_{ij}^{pot} — довольно сложная функция межфазовых и внутримембранных равновесий, а также кинетических параметров [37].

Были оценены коэффициенты потенциометрической селективности модифицированных наночастицами CuO цефуроксим-селективных сенсоров по отношению к цефазолину, цефотаксиму и цефалексину методом смешанных растворов (рис. 5).

Сенсоры на основе $\text{Ag}(\text{Cefur})_2\text{TDA}$ не обладают специфичностью по отношению к основному иону — цефуроксиму, они проявляют чувствительность и к другим цефалоспорином (це-

Таблица 2. Результаты определения цефуроксима в модельных водных растворах ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 2.** The results of cefuroxime determination in model aqueous solutions ($n = 3$; $P = 0.95$)

Сенсор	Введено, мг/25 мл	Найдено, мг/25 мл	S_r	$D, \%$
Ag(Cefur) ₂ ТДА	12,7	14,2 ± 2,2	0,06	11,8
	25,4	22,9 ± 7,8	0,14	9,8
	38,2	34,4 ± 6,3	0,07	9,9
Ag(Cefur) ₂ ТДА — ПАНи	12,7	11,5 ± 2,7	0,09	9,4
	25,4	24,2 ± 8,1	0,13	4,7
	38,2	35,3 ± 8,9	0,10	7,6
Ag(Cefur) ₂ ТДА — CuO	12,7	13,9 ± 6,7	0,19	9,4
	25,4	23,5 ± 3,9	0,07	7,4
	38,2	36,2 ± 3,4	0,04	5,2

фотаксиму, цефалексину, цефазолину). Близость коэффициентов селективности к единице свидетельствует о том, что сенсоры селективны как к основному, так и к мешающим ионам. K_{ij}^{pot} по отношению к неорганическим анионам, входящим в состав ротовой жидкости (Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), составляют $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$ [18].

Исследуемые сенсоры могут быть использованы для определения индивидуальных цефалоспориновых антибиотиков или их суммарного содержания в присутствии 100 – 1000-кратных избытков неорганических ионов в лекарственных и биологических средах.

Объектом исследования была выбрана жидкость ротовой полости (ЖРП) или смешанная слюна — биологическая жидкость человека, легкодоступная для определения самых разнообразных соединений. Она представляет огромный интерес для исследования фармакокинетики лекарственных веществ в связи с простотой и неинвазивностью отбора проб. Пробоподготовка ЖРП доноров и методика ионометрического определения антибиотиков в ЖРП описаны авторами в работе [18].

Показано, что исследуемые модифицированные сенсоры на фоне ЖРП имеют достаточно большую область линейности в растворах антибиотиков ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л), угол наклона электродных функций — 48 ± 4 мВ/рС, время отклика — 30 – 50 с, что делает возможным их применение при определении антибиотиков в биологических жидкостях без предварительного осаждения белков.

Результаты определения цефуроксима в модельных водных растворах и на фоне ЖРП с использованием твердоконтактных модифицированных полианилином сенсоров на основе Ag(Cefur)₂ТДА представлены в табл. 2, 3.

Таблица 3. Результаты определения цефуроксима на фоне ЖРП с модифицированными полианилином сенсорами (ЭАК — Ag(Cefur)₂ТДА, $n = 3$; $P = 0,95$)**Table 3.** The results of cefuroxime determination on the background of HPD for polyaniline-modified sensors (EAC — Ag(Cefur)₂TDA, $n = 3$; $P = 0.95$)

ЖРП, мг/10 мл			
Введено	Найдено	S_r	$D, \%$
1,4	1,2 ± 0,3	0,10	14,2
2,2	1,9 ± 0,4	0,08	13,6
14,0	12,3 ± 1,8	0,06	12,1
22,0	19,1 ± 3,9	0,08	13,2

Определение основного вещества в лекарственных препаратах. Исследуемые сенсоры на основе Ag(Cefur)₂ТДА были использованы для определения основного вещества в лекарственных препаратах «Цефалексин» (Nemomont d.o.o., Черногория) и «Зиннат» (Glaxo Operations UK, Ltd., Великобритания).

Лекарственный препарат «Цефалексин» содержит действующее вещество цефалексин — 500 мг (в форме цефалексина моногидрата 525,9 мг) и вспомогательные вещества: стеарат магния, микрокристаллическую целлюлозу, диоксид титана Е 171, желтый краситель оксид железа Е 172, черный краситель оксид железа Е 172, индигокармин (Индиготин I) Е 132, желатин.

Навеску цефуроксима (цефуробола, цефуро-са) растворяли в колбе объемом 25 мл (концентрация антибиотика — 0,01 моль/л). Растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л готовили последовательным разбавлением в колбах на 25 мл.

Содержимое одной капсулы помещали в мерную колбу на 25 мл, добавляли объем раствора 0,1 М NaCl до метки. Отбирали аликвотные части раствора в мерные колбы на 25 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Измеряли ЭДС модифицированным оксидом меди и хлоридсеребряным электродами. По градуировочному графику, построенному с использованием стандартных растворов цефуроксима, находили содержание антибиотика в аликвотной части, затем пересчитывали на содержание основного вещества в капсуле.

Аналогичным образом проводили определение основного вещества в препаратах «Зиннат» (таблетки и суспензия).

Показано, что найденные содержания основного вещества в препаратах «Цефалексин» и «Зиннат» соответствуют декларированным (табл. 4). При этом нет необходимости предварительного отделения вспомогательных веществ.

Таблица 4. Содержание основного вещества в препаратах «Зиннат» и «Цефалексин» в пересчете на одну таблетку (капсулу) ($n = 3; P = 0,95$)

Сенсор	Декларировано, мг	Найдено, мг	ω , %
$\text{Ag}(\text{Cefur})_2 \cdot \text{TDA}^+ - \text{ПАНИ}$	«Зиннат» 250	236 ± 27	94,4
$\text{Ag}(\text{Cefur})_2 \cdot \text{TDA}^+ - \text{CuO}$		240 ± 35	96,0
$\text{Ag}(\text{Cefur})_2 \cdot \text{TDA}^+ - \text{ПАНИ}$	«Цефалексин» 500	476 ± 39	95,2
$\text{Ag}(\text{Cefur})_2 \cdot \text{TDA}^+ - \text{CuO}$		468 ± 31	93,6

Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложены модифицированные твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексным соединением серебро (I) — цефуросим. В качестве модификаторов использовали полианилин (эмеральдин) и наночастицы оксида меди (50 нм). Модификаторы стабилизируют электродный потенциал, так как осуществляют функцию медиатора электронного переноса. Показано, что модифицирование поверхности мембран приближает крутизну электродных функций к теоретическим значениям для однозарядных ионов (цефуросим, цефалексим), сокращает время отклика и уменьшает предел обнаружения антибиотиков. Сенсоры применены для определения основного вещества в лекарственных препаратах «Зиннат» и «Цефалексин», а также в модельных водных растворах и ротовой жидкости с внесенными добавками антибиотиков.

ЛИТЕРАТУРА

- Беликов В. Г. Анализ лекарственных веществ фотометрическими методами. Опыт работы отечественных специалистов / Рос. хим. журн. 2002. Т. 45. № 4. С. 14 – 19.
- Кулапина О. И., Кулапина Е. Г. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах. — Саратов: Саратовский источник, 2015. — 91 с.
- Луговской А. А. Разработка и валидация методики определения антибиотиков фторхинолового ряда в куриных яйцах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Ветеринария сегодня. 2016. № 1. С. 30 – 36.
- Singh S. P., Pundhir A., Ghosh S. Validation of an analytical methodology for determination of tetracyclines residues in honey by UPLC-MS/MS detection / Indian J. Nat. Prod. Resour. 2015. Vol. 6. N 4. P. 293 – 298.
- Rodriguez-Diaz C., Fernandez-Romero M., Aguilar-Caballos P. Chromatographic determination of flumequine in food samples by post-column derivatization with terbium (III) / Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 578. P. 220 – 226. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.068.
- Амелин В. Г., Коротков А. И. Высокоэффективная жидкостная хроматография-времяпролетная масс-спектрометрия высокого разрешения в идентификации и определении антибиотиков пенициллиновой и тетрациклиновой групп в пищевых продуктах / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1201 – 1207. DOI: 10.7868/S004445021511002X.

- Каргин И. Д., Соколова Л. С., Пирогов А. В., Шпигун О. А. Определение антибиотиков тетрациклинового ряда в молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с послеклоночной реакцией и флуориметрическим детектированием / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 2. С. 5 – 9.
- Степанова Е. С., Овчаров М. В., Барсегян С. С., Чистяков В. В. Определение циклосерина в плазме крови с использованием ВЭЖХ/МС: применение в исследовании биоэквивалентности / Хим.-фарм. журн. 2016. Т. 50. № 3. С. 42 – 46. DOI: 10.30906/0023-1134-2016-50-3-42-46.
- Шуцилова Е. П., Буко И. В., Шуляковская О. В. Определение содержания остаточных количеств стрептомицина в молочной продукции с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / Здоровье и окружающая среда. 2015. Т. 2. № 25. С. 221 – 226.
- Ozkan S. A. Electroanalytical methods in pharmaceutical analysis and their validation — New York: HBN Publishing, 2011. P. 350.
- Сидельников А. В., Яркаяева Ю. А., Зильберг Р. А. и др. Идентификация антиаритмических препаратов с использованием пленочных электродов, модифицированных полиарилфталатами / Вестн. Башк. ун-та. 2014. Т. 19. С. 1172 – 1176.
- Брусницын Д. В., Медянцева Э. П., Варламова Р. М. и др. Углеродные наноматериалы как модификаторы поверхности электродов при разработке амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 6. С. 21 – 27.
- Adhikari B.-R., Govindhan M., Chen A. Carbon nanomaterials based electrochemical biosensors for the sensitized detection of pharmaceutical and biological compounds / Sensors. 2015. Vol. 15. N 9. P. 22490 – 22508.
- Wang Huai-Sheng, LiTian-Hua, JiaWen-Li, XuHong-Yan. Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly-(3-methylthiophene) modified electrode / Biosens. Bioelectron. 2006. Vol. 22. P. 664 – 669.
- Yogeswaran U., Thiagarajan S., Chen Sh.-M. Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid / Anal. Biochem. 2007. Vol. 365. P. 122 – 131.
- Martinez N. A., German A. M., Bertolino F. A., et al. Screen-printed enzymatic biosensor modified with carbon nanotube for the methimazole determination in pharmaceuticals formulations / Sens. Actuators B. 2008. Vol. 133. P. 256 – 262.
- Денисова Т. С., Паршина А. В., Бобрешова О. В. Разработка мембранных сенсоров на основе новых гибридных материалов для определения серосодержащих и лекарственных веществ в хозяйственно-бытовых и промышленных стоках / Воронеж. науч.-техн. вестник. 2015. Т. 14. № 4. С. 31 – 32.
- Кулапина О. И., Макарова Н. М., Кулапина Е. Г. Потенциометрические сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков в биологических и лекарственных средах / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 4. С. 399 – 406.

19. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В., Кулапина О. И., Барина О. В. Некоторые проблемы обеспечения избирательности и чувствительности определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах. В кн. «Проблемы аналитической химии». — М.: Аргмак-Медиа, 2013. С. 326 – 361.
20. Moraes F. C., Silva T. A., Cesarino I., et al. Antibiotic detection in urine using electrochemical sensors based on vertically aligned carbon nanotubes / *Electroanalysis*. 2013. Vol. 25. N 8. P 1 – 8.
21. Dehdashtian S., Behbahani M., Noghrehabadi A. Fabrication of a novel, sensitive and selective electrochemical sensor for antibiotic cefotaxime based on sodium montmorillonite-nanoclay/electroreduced graphene oxide composite modified carbon paste electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 801. P 450 – 458.
22. Sgobbi L. F., Razzino C. A., Machado A. S. A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multi-walled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode / *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 191. P 1010 – 1017.
23. Rkik M., Brahim M. B., Samet Y. Electrochemical determination of levofloxacin antibiotic in biological samples using boron doped diamond electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 794. P 175 – 181.
24. Gan T., Shi Zh., Sun Ju., Liu Ya. Simple and novel electrochemical sensor for the determination of tetracycline based on iron/zinc cations-exchanged montmorillonite catalyst / *Talanta*. 2014. Vol. 121. P 187 – 193.
25. Wong A., Scontri M., Materon E. M., et al. Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and rapheme oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline / *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 757. P 250 – 257.
26. Conzuelo F., Campuzano S., Gamella M., et al. Integrated disposable electrochemical immunosensors for the simultaneous determination of Ssulfonamide and tetracycline antibiotics residues in milk / *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 50. P 100 – 105.
27. Rosy N. K., Goyal R. N. Gold-palladium nanoparticles aided electrochemically reduced graphene oxide sensor for the simultaneous estimation of lomefloxacin and amoxicillin / *Sens. Actuators, B*. 2017. Vol. 243. P 658 – 668.
28. Merola G., Martini E., Tomassetti M., Campanella L. New immunosensor for β -lactam antibiotics determination in river waste waters / *Sens. Actuators, B*. 2014. Vol. 199. P 301 – 313.
29. Giovanni M., Martini E., Tomassetti M., Campanell L. Simple and suitable immunosensor for β -lactam antibiotics analysis in real matrixes: milk, serum, urine / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2015. Vol. 106. P 186 – 196.
30. Khaleda E., Khalil M. M., Abed el Aziz G. M. Calixarene/Carbon nanotubes based screen printed sensors for rapheme etric determination of gentamicin sulphate in pharmaceutical preparations and spiked surface water samples / *Sens. Actuators, B*. 2017. Vol. 244. P 876 – 884.
31. Saber A. L., Elmosallamy M. A., Killa H. M., Ghoneim M. M. Selective potentiometric method for determination of flucloxacillin antibiotic / *Journal of Taibah University for Science*. 2013. Vol. 7. P 195 – 201.
32. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В. Потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексов серебра (I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином / *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 2. С. 198 – 202.
33. Buck R., Lindner E. Recommendations for nomenclature of ion-sensitive electrodes (IUPAC Recommendations 1994) / *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66. N 12. P 2527 – 2536.
34. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., et al. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (IUPAC Technical Report) / *Pure Appl. Chem.* 2000. Vol. 72. N 10. P 1851 – 2082.
35. Алексеев В. Г. Металлокомплексы пенициллинов и цефалоспоринов / *Хим.-фарм. журн.* 2011. Т. 45. № 11. С. 31 – 48.
36. Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. — М.: Бином, 2009. — 331 с.
37. Белюстин А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения. — СПб.: Лань, 2015. — 336 с.

REFERENCES

1. Belikov V. G. Analysis of medicinal substances by photometric methods. Experience of domestic specialists / *Ross. Khim. Zh.* 2002. Vol. 45. N 4. P 14 – 19 [in Russian].
2. Kulapina O. I., Kulapina E. G. Antibacterial therapy. Modern methods of definition of antibiotics in medicinal and biological environments. — Saratov: Saratovsky istochnik, 2015. P 91 [in Russian].
3. Lugovskoy A. A., Bolshakov D. S., Nikeshina T. B. Development and validation of fluoroquinolone detection method in chicken eggs using high-performance liquid chromatography / *Veterinariya Segodnya*. 2016. N 1. P 30 – 36 [in Russian].
4. Singh S. P., Pundhir A., Ghosh S. Validation of an analytical methodology for determination of tetracyclines residues in honey by UPLC-MS/MS detection / *Indian J. Nat. Prod. Resour.* 2015. Vol. 6. N 4. P 293 – 298.
5. Rodriguez-Diaz C., Fernandez-Romero M., Aguilar-Caballo P. Chromatographic determination of flumequine in food samplis by post-columderivatisation with terbium (III) / *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 578. P 220 – 226. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.068.
6. Amelin V. G., Korotkov A. I. High-performance liquid chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry in the identification and determination of penicillin and tetracycline group antibiotics in food / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 11. P 1383 – 1389.
7. Kargin I. D., Sokolova L. S., Pirogov A. V., Shpigun O. A. Determination of Antibiotics from tetracycline series in milk using HPLC with post-column reaction and fluorescence detection / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 2. P 5 – 9 [in Russian].
8. Stepanova E. S., Ovcharov M. V., Barsegyan S. S., Chistyakov V. V. Determination of cycloserine in blood plasma by HPLC/MS: application to bioequivalence studies / *Khim.-Farm. Zh.* 2016. Vol. 50. N 3. P 195 – 199 [in Russian].
9. Shupilova E. P., Buko I. V., Shulyakovskaya O. V. Determination of residual content of streptomycin in milk products by liquid chromatography and tandem mass spectrometry / *Zdor. Okruzh. Sreda*. 2015. Vol. 2. N 25. P 221 – 226 [in Russian].
10. Ozkan S. A. Electroanalytical methods in pharmaceutical analysis and their validation — New York: HBN Publishing, 2011. P 350.
11. Sidelnikov A. V., Yarkaeva Y. A., Zilberg R. A., et al. Identification of antiarrhythmic drugs using film electrodes modified polyarylenephthalides / *Vestn. Bashkir. Univ.* 2014. Vol. 19. P 1172 – 1176 [in Russian].
12. Brusnitsyn D. V., Medyantseva E. P., Varlamova R. M., et al. Carbon nanomaterials as electrode surface modifiers in development of amperometric monoamino oxidase biosensors / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 52. N 14. P 1413 – 1419 [in Russian].
13. Adhikari B.-R., Govindhan M., Chen A. Carbon nanomaterials based electrochemical biosensors for the sensitived detection of pharmaceutical and biological compounds / *Sensors*. 2015. Vol. 15. N 9. P 22490 – 22508.
14. Wang Huai-Sheng, LiTian-Hua, JiaWen-Li, XuHong-Yan. Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly-(3-methylthiophene) modified electrode / *Biosens. Bioelectron.* 2006. Vol. 22. P 664 – 669.
15. Yogeswaran U., Thiagarajan S., Chen Sh.-M. Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simul-

- taneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid / *Anal. Biochem.* 2007. Vol. 365. P. 122 – 131.
16. **Martinez N. A., German A. M., Bertolino F. A., et al.** Screen-printed enzymatic biosensor modified with carbon nanotube for the methimazole determination in pharmaceuticals formulations / *Sens. Actuators B.* 2008. Vol. 133. P. 256 – 262.
 17. **Denisova T. S., Parshina A. V., Bobreshova O. V.** Development of membrane sensor based on new hybrid materials for the determination of sulfur and medicinal substance in domestic and industrial effluents / *Voronezh. Nauch.-Tekhn. Vestn.* 2015. Vol. 14. N 4. P. 31 – 32 [in Russian].
 18. **Kulapina O. I., Makarova N. M., Kulapina E. G.** Potentiometric sensors for the determination of some cephalosporin antibiotics in biological fluids and medicinal preparations / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 4. P. 477 – 484.
 19. **Kulapina E. G., Snesarev S. V., Kulapina O. I., Barinova O. V.** Some problems of ensuring the selectivity and sensitivity of the determination of antibiotics in medicinal and biological environments. In: *Problems of analytical chemistry. Vol. 16. Pharmaceutical Analysis. Ch. 9.* — Moscow: Argamak-Media, 2013. P. 326 – 361 [in Russian].
 20. **Moraes F. C., Silva T. A., Cesarino I., et al.** Antibiotic detection in urine using electrochemical sensors based on vertically aligned carbon nanotubes / *Electroanalysis.* 2013. Vol. 25. N 8. P. 1 – 8.
 21. **Dehdashtian S., Behbahani M., Noghrehabadi A.** Fabrication of a novel, sensitive and selective electrochemical sensor for antibiotic cefotaxime based on sodium montmorillonite/nanoclay/electroreducedgraphene oxide composite modified carbon paste electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 801. P. 450 – 458.
 22. **Sgobbi L. F., Razzino C. A., Machado A. S.** A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode / *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 191. P. 1010 – 1017.
 23. **Rkik M., Brahim M. B., Samet Y.** Electrochemical determination of levofloxacin antibiotic in biological samples using boron doped diamond electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 794. P. 175 – 181.
 24. **Gan T., Shi Zh., Sun Ju., Liu Ya.** Simple and novel electrochemical sensor for the determination of tetracycline based on iron/zinc cations-exchanged montmorillonite catalyst / *Talanta.* 2014. Vol. 121. P. 187 – 193.
 25. **Wong A., Scontri M., Materon E. M., et al.** Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and rapheme oxide for the sensitive and selective detection of tetracycline / *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 757. P. 250 – 257.
 26. **Conzuelo F., Campuzano S., Gamella M., et al.** Integrated disposable electrochemical immunosensors for the simultaneous determination of Ssulfonamide and tetracycline antibiotics residues in milk / *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 50. P. 100 – 105.
 27. **Rosy N. K., Goyal R. N.** Gold-palladium nanoparticles aided electrochemically reduced graphene oxide sensor for the simultaneous estimation of lomefloxacin and amoxicillin / *Sens. Actuators, B.* 2017. Vol. 243. P. 658 – 668.
 28. **Merola G., Martini E., Tomassetti M., Campanella L.** New immunosensor for β -lactam antibiotics determination in river waste waters / *Sens. Actuators, B.* 2014. Vol. 199. P. 301 – 313.
 29. **Giovanni M., Martini E., Tomassetti M., Campanell L.** Simple and suitable immunosensor for β -lactam antibiotics analysis in real matrices: milk, serum, urine / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2015. Vol. 106. P. 186 – 196.
 30. **Khaleda E., Khalil M. M., Abed el Aziz G. M.** Calixarene/Carbon nanotubes based screen printed sensors for rapheme etric determination of gentamicin sulphate in pharmaceutical preparations and spiked surface water samples / *Sens. Actuators, B.* 2017. Vol. 244. P. 876 – 884.
 31. **Saber A. L., Elmosallamy M. A., Killa H. M., Ghoneim M. M.** Selective potentiometric method for determination of flucloxacillin antibiotic / *Jornal of Taibah University for Science.* 2013. Vol. 7. P. 195 – 201.
 32. **Kulapina E. G., Snesarev S. V.** Potentiometric sensors based on organic ion exchangers of tetraalkylammjium and silver complexes with ampicillin, oxacillin and cefazolin / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 4. P. 163 – 168.
 33. **Buck R., Lindner E.** Recommendations for nomenclature of ion-sensitive electrodes (IUPAC Recommendations 1994) / *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66. N 12. P. 2527 – 2536.
 34. **Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., et al.** Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I, Inorganic cations (IUPAC Technical Report) / *Pure Appl. Chem.* 2000. Vol. 72. N 10. P. 1851 – 2082.
 35. **Alekseev V. G.** Metal complexes of penicillins and cephalosporins / *Khim.-Farm. Zh.* 2011. Vol. 45. N 11. P. 31 – 48 [in Russian].
 36. **Budnikov G. K., Evtyugin G. A., Maistrenko V. N.** Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine. — Moscow: Binom, 2009. P. 331 [in Russian].
 37. **Belyustin A. A.** Potentiometry: physical and chemical basics and applications. — St. Petersburg: Lan', 2015. P. 336 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-15-21>

ОБРАЗОВАНИЕ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ СУРЬМЫ (III) И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЕЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

© Елена Васильевна Турусова*, Анатолий Николаевич Лышиков, Олег Евгеньевич Насакин, Екатерина Васильевна Андреева

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, Россия, 428015, Чебоксары, Московский пр-т, 15; *e-mail: elvastur@ya.ru

Статья поступила 25 марта 2019 г. Поступила после доработки 20 апреля 2019 г. Принята к публикации 27 мая 2019 г.

Исследована возможность применения пирогаллолового красного водорастворимого (ПГКВ) в качестве фотометрического реагента для определения сурьмы в реальных объектах. Образование окрашенного продукта наблюдается в кислых растворах ($\text{pH} = 3,8 - 4,5$) в присутствии слабого окислителя (йода), необходимого для предварительного окисления SbH_3 до солей Sb (III). Избыток йода устраняют введением раствора тиосульфата натрия, после получения фотометрируемой формы. Максимальный аналитический сигнал окрашенной формы наблюдается при 378 нм ($\epsilon = 5,936 \cdot 10^3$). Повышение кислотности раствора ($\text{pH} > 7$) сопровождается образованием натриевых солей реагента, что препятствует дальнейшему протеканию реакции, а наличие одного максимума оптической плотности в рекомендуемом интервале значений pH является непосредственным подтверждением образования ионного ассоциата (ИА) одного состава. Исследование устойчивости данного ИА во времени выявило его низкую стабильность. К сожалению, изменение диэлектрической проницаемости раствора не дало положительного эффекта, в связи с чем возникает необходимость измерения оптической плотности окрашенного соединения в течение 3 мин. Установление состава, а следовательно, и возможного механизма образования ИА, осуществляли на основании методов молярных отношений и изомолярных серий. В результате оттона стибина в поглонительную систему образуется ИА состава $\text{M}:\text{R} = 1:1$, с рассчитанной константой устойчивости $4,01 \cdot 10^5$. Таким образом, на основании проведенных исследований разработана спектрофотометрическая (СФ) методика определения сурьмы с пределами обнаружения и определения 1,30 и 4,32 мкг/мл соответственно. Разработанная методика валидна по показателям: специфичность, линейность, прицензионность, правильность и, следовательно, может быть рекомендована к применению в любой контрольно-аналитической лаборатории для определения сурьмы.

Ключевые слова: стибин; пирогаллоловый красный водорастворимый; ионный ассоциат; определение; спектрофотометрия.

FORMATION OF IONIC ASSOCIATES WITH PYROGALLOL COMPLEXES OF ANTIMONY (III) AND THEIR APPLICATION FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANTIMONY

© Elena V. Turusova*, Anatolii N. Lyshchikov, Oleg E. Nasakin, Ekaterina V. Andreeva

I. N. Ulyanov Chuvash State University, 15, Moskovsky pr., Cheboksary, 428015, Russia; *e-mail: elvastur@ya.ru

Received March 25, 2019. Revised April 20, 2019. Accepted May 27, 2019.

The possibility of using water soluble pyrogallol red (PRWS) as a photometric reagent for the quantitative determination of antimony (III) in real objects has been studied. Formation of a colored product is observed in acidic solutions ($\text{pH} 3.8 - 4.5$) with a weak oxidizing agent (iodine) present for preliminary oxidation of SbH_3 to salts of Sb (III). The excess iodine is eliminated through introduction of sodium thiosulfate solution after obtaining the photometric form. The maximum analytical signal of the colored form is observed at 378 nm ($\epsilon = 5.936 \times 10^3$). A decrease in the acidity of the solution ($\text{pH} > 7$) is accompanied by the formation of sodium salts of the reagent which prevents further complexation, whereas the only one maximum in the absorbance within the recommended pH range directly indicates to the formation of the only one ionic associate (AD). The ionic associate thus formed appeared low stability in time. Unfortunately, change in the dielectric constant of the solution failed to give a positive effect and measurements of

the absorbance of the colored compound were limited to 3 minutes. Determination of the composition and possible mechanism of the ionic associate formation was carried out on using the methods of molar ratios and isomolar series. After stripping of stibine into the absorption system, an ionic associate of the composition M:R = 1:1 is formed with a calculated stability constant of 4.01×10^5 . The obtained results are used to develop a spectrophotometric (SP) method for antimony determination with the limits of detection and quantitative determination of the element 1.30 and 4.32 $\mu\text{g/ml}$, respectively. The developed method is valid in terms of the specificity, linearity, precision and accuracy, and, therefore, can be recommended for determination of the antimony content in any control and analytical laboratory.

Keywords: stibine; water soluble pyrogallol red; ionic associate; determination; spectrophotometry.

Введение

Методы определения сурьмы (III, V), основанные на фотометрировании продуктов ее комплексообразования с органическими реагентами [1 – 11], вызывают несомненный интерес как в теоретическом, так и практическом отношении [12].

К сожалению, в опубликованной в настоящее время литературе механизм, состав и условия образования комплексных соединений, а именно, ИА сурьмы (III) с катионами основных и трифенилметановых красителей [13], описаны далеко не полностью. Кроме того, говоря о практической области применения данных реакций, нельзя забывать о влиянии матрицы на образование ИА, а следовательно, и на результаты определения. Для повышения селективности определения сурьмы авторы ряда работ [14 – 18] рекомендуют перевод всех форм элемента в гидрид (стибин) с его последующим определением. Однако изменение аналитической формы элемента может привести к протеканию ряда побочных процессов, что в целом может сказаться на механизме образования ИА.

Цель работы — исследование реакции образования ИА стибина с пирогалловым красным водорастворимым и разработка методики спектрофотометрического определения сурьмы в природных и техногенных образцах.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор (1,60 мг/мл) Sb (III) готовили растворением 0,3000 г хлорида сурьмы (III) (чда) в 5,0 мл HCl ($\rho = 1,19$ г/мл, хч) в мерной колбе на 100 мл с последующим доведением объема раствора до метки деионизированной водой. Раствор стандартизировали броматометрически. Рабочий раствор Sb (III) (0,16 мкг/мл) готовили непосредственно перед выполнением исследования.

В работе использовали йодид калия, аскорбиновую кислоту, ПГКВ, тиосульфат натрия и гидроксид натрия квалификации чда, цинк и уксусную кислоту квалификации хч, а также этиловый спирт (95 % об.). Кислотность, необходимую для образования ИА, создавали введением в погло-

тельную систему буферного раствора с pH 2,5 – 9,1.

Аппаратура. Исследования окрашенных форм проводили с использованием спектрофотометра СФ-2000. Значение pH измеряли с помощью ионометра рХ-150МИ со стеклянным индикаторным электродом.

Методика определения. Установка для получения и перегонки стибина описана в работе [19]. В круглодонную колбу, содержащую 1,5 мл 40 %-ного раствора йодида калия, 1,0 мл 10 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 10 – 15 мл 4,0 М раствора HCl (реакционную смесь), вводили стандартное количество сурьмы. Через 15 мин в колбу помещали 4,00 г цинка и присоединяли ее к поглотительной ячейке, содержащей растворы йода, ПГКВ и соответствующий буферный раствор.

Перегонку проводили в течение 35 мин. Содержимое поглотительной ячейки количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, разрушали избыток окислителя тиосульфатом натрия и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Оптическую плотность растворов измеряли относительно контрольного опыта.

Состав образующегося ИА устанавливали методами молярных отношений и изомолярных серий.

Обсуждение результатов

При исследовании состава, устойчивости и механизма образования ИА необходимо учитывать влияние природы растворителя, кислотности, а также количество введенного окислителя.

Влияние pH. Согласно данным, представленным в работе [13, с. 57], образование ИА Sb^{3+} с реагентом протекает в слабокислой среде (pH 4,5). Действительно, анализ зависимости оптической плотности от pH (рис. 1) свидетельствует о количественном протекании реакции в интервале значений pH 3,8 – 4,5. Повышение кислотности раствора (pH > 7) сопровождается изменением окраски реагента вследствие образования натриевых солей, что, видимо, препятствует образованию ИА. Наличие одного максимума оптической плотности в данном интервале значений

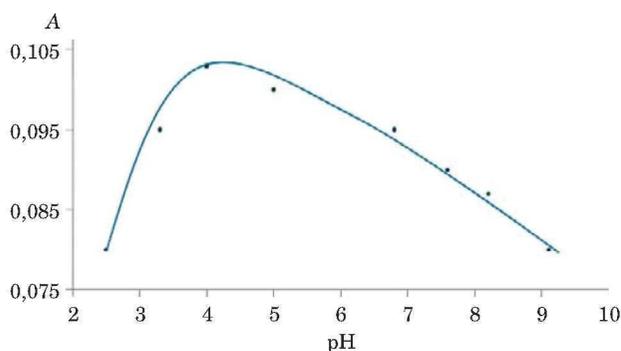


Рис. 1. Зависимость оптической плотности фотометрируемой формы от pH

Fig. 1. Dependence of the absorbance on the pH value of the photometric form

pH подтверждает предположение об образовании ассоциата одного состава.

Влияние времени выдерживания. Результаты исследования устойчивости ассоциата, образуемого солями Sb^{3+} с ПГКВ в присутствии йода при pH 4,5, неоднозначны. Так, согласно зависимостям, представленным на рис. 2, фотометрируемая форма, полученная в результате взаимодействия солей Sb^{3+} непосредственно с реагентом, устойчива в течение 3 ч, в отличие от ассоциата, образованного SbH_3 , который в течение часа разрушается практически на 50 %. Возможно, снижение устойчивости ИА связано с протеканием в поглотительной ячейке конкурирующих процессов (окисления SbH_3 и реакции электрофильного замещения в ПГКВ). Изменение диэлектрической проницаемости за счет добавления к поглотительному раствору 10 мл изоамилового спирта, не привело к стабилизации фотометрируемой формы. Оптическая плотность в обоих случаях достигает максимального значения в течение 3 мин.

Влияние окислителя. Для количественного образования ИА возникает необходимость введения в поглотительный сосуд раствора окислителя (йода). Однако это может привести к изменению состава аналитической формы ПГКВ за счет появления в *para*-положении электрофильного заместителя. В действительности введение окислителя привело лишь к появлению минимума в спектре поглощения (рис. 3). Возможно, это связано не только с наложением спектров поглощения образуемого ассоциата и продуктов электрофильного замещения реагента, но и со значительным избытком окислителя (йода) в растворе сравнения. Разрушение избытка йода тиосульфатом натрия сопровождается восстановлением спектральных характеристик ассоциата, что свидетельствует об устойчивости ПГКВ к действию окислителя.

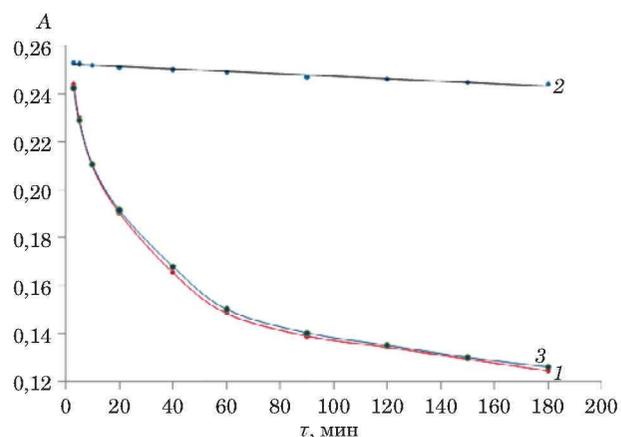


Рис. 2. Временная зависимость оптической плотности фотометрируемой формы, полученной в результате комплексообразования ПГКВ: 1 — с SbH_3 в присутствии окислителя; 2 — Sb^{3+} ; 3 — SbH_3 в присутствии окислителя в водно-изоамиловой среде

Fig. 2. Time dependence of the absorbance of the photometric form obtained as a result of PRWS complexation with: 1 — SbH_3 (with an oxidizing agent present); 2 — Sb^{3+} , and 3 — SbH_3 (in an aqueous isoamyl medium with an oxidizing agent present)

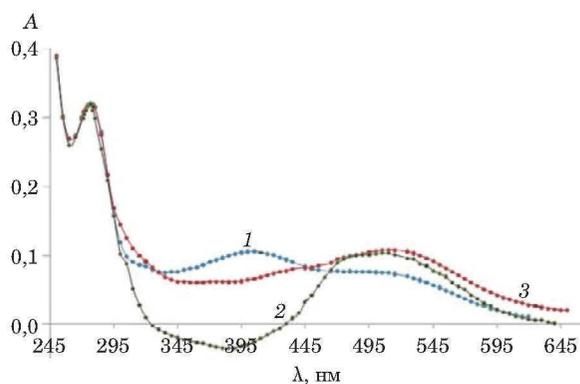


Рис. 3. Спектры поглощения ионного ассоциата, образованного в результате перегонки стибина в поглотительный раствор, содержащий: 1 — ПГКВ; 2 — ПГКВ + I_2 ; 3 — ПГКВ + I_2 с последующим устранением избытка окислителя раствором $Na_2S_2O_3$

Fig. 3. The absorption spectra of the ionic associate formed as a result of the stibane distilling into an absorption solution, containing: 1 — PRWS; 2 — PRWS + I_2 ; 3 — PRWS + I_2 with subsequent elimination of the excess oxidant by $Na_2S_2O_3$ solution

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал фотометрируемой формы наблюдается при 378 нм (рис. 4). Близкие значения максимумов светопоглощения продуктов ассоциации реагента с солями Sb (III) и SbH_3 свидетельствуют об образовании ИА одного состава. К сожалению, контрастность реакции низкая и для образуемого продукта характерно лишь ослабление окраски со временем. Молярный ко-

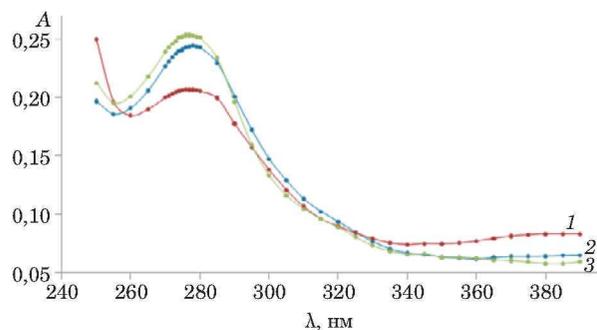
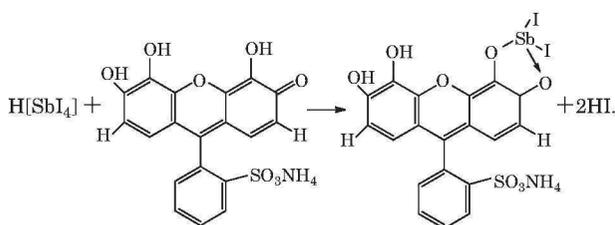
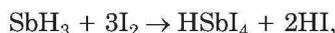


Рис. 4. Спектры поглощения ионного ассоциата, образованного в результате взаимодействия стибина (2) и солей Sb (III) (3) с реакционной смесью I₂ + ПГКВ с последующим устранением избытка окислителя раствором Na₂S₂O₃ и холостого опыта (1 — спектр контрольного раствора)

Fig. 4. The absorption spectra of the ion associate formed as a result of the interaction of the reaction mixture I₂ + PRWS with stibine (2); and Sb (III) salts (3) with subsequent elimination of the excess oxidant with Na₂S₂O₃ solution; blank test (1)

эффицент светопоглощения при этом составил $5,936 \cdot 10^3$.

Состав и строение комплекса. Стехиометрические коэффициенты ассоциации SbH₃ с ПГКВ устанавливали методами молярных отношений и изомолярных серий (рис. 5), согласно которым элемент взаимодействует с реагентом в присутствии окислителя в молярном соотношении M:R = 1:1. Таким образом, возможный механизм образования ИА отражается следующими процессами:



Рассчитанное значение константы устойчивости ИА составило $4,01 \cdot 10^5$.

На основании градуировочной зависимости $y = 0,2176x + 0,0219$, $R = 0,9985$, которая линейна в диапазоне концентраций аналита 0,16 – 3,00 мкг/мл, рассчитали пределы обнаружения и определения сурьмы (1,30 и 4,32 мкг/мл соответственно). Основные аналитические характеристики СФ методики определения сурьмы представлены в табл. 1.

Влияние посторонних ионов. Изучено влияние ряда ионов на точность определения сурьмы. Исследования проводили в соответствии с методикой, по которой получена градуировочная за-

Таблица 1. Результаты спектрофотометрического определения сурьмы ($m_{\text{Sb}} = 32,5$ мкг) в присутствии посторонних ионов ($n = 6$; $P = 0,98$)

Table 1. Results of the spectrophotometric determination of antimony ($m_{\text{Sb}} = 32.5$ μg) with foreign ions present ($n = 6$; $P = 0.98$)

Ион	m , мкг	Найдено Sb, мкг		Выход, %
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	S_r , %	
As (III)	50,0	$31,8 \pm 1,2$	3,77	97,85
Cu (II)	50,0	$30,9 \pm 0,9$	2,91	95,08
Ni (II)	50,0	$31,4 \pm 1,1$	3,50	96,62
Co (II)	50,0	$30,5 \pm 0,9$	2,95	93,85
Pb (II)	50,0	$31,0 \pm 1,0$	3,23	95,39
S (II)	100,0	$31,9 \pm 1,2$	3,76	98,15
P (V)	100,0	$32,1 \pm 1,2$	3,74	98,77
Se (VI)	100,0	$31,9 \pm 1,2$	3,76	98,15

висимость, с той лишь разницей, что восстановление всех форм сурьмы и перегонку гидрида осуществляли в присутствии посторонних ионов (табл. 1).

Установлено занижение результатов определения сурьмы в присутствии солей Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, что, скорее всего, обусловлено проскоком гидрида через поглотительный раствор вследствие увеличения скорости выделения водорода.

В условиях получения стибина до гидридов также восстанавливаются сера, фосфор, селен и германий, для устранения влияния которых используют известные методы [13, с. 57 – 58].

Разработанную СФ методику определения сурьмы опробовали при анализе природных (вода) и техногенных (сталь) образцов.

Определение сурьмы в воде. Пробоотбор и пробоподготовку воды проводили в соответствии с рекомендациями, представленными в работе [20]. Минерализат, растворенный в 10 мл 4 М HCl, количественно переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Аликвотную часть полученного раствора переносили в круглодонную колбу, содержащую йодид калия и аскорбиновую кислоту. Спустя 15 мин в колбу вносили металлический цинк (4,0 г) и перегоняли полученную газовую смесь в поглотительную ячейку, содержащую растворы ПГКВ, йод и буферный раствор (рН 4,6).

Перегонку проводили в течение 35 мин. Содержимое поглотительной ячейки количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, разрушали избыток окислителя тиосульфатом натрия и доводили объем раствора до метки деионизированной водой. Оптическую плотность растворов измеряли на длине волны 378 нм относительно контрольного опыта.

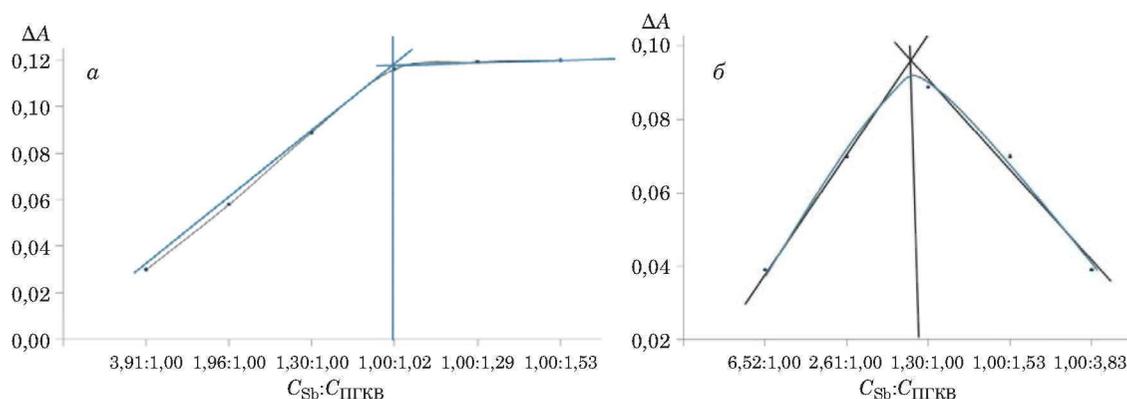


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности поглотительного раствора: *a* — от молярного соотношения комплексообразователя к лиганду; *б* — от состава изомолярного раствора ($C_{\text{Сб}} = 3,27 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{ПГКВ}} = 5,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Fig. 5. Dependence of the absorbance of the solution on the molar ratio of complexing agent and ligand (*a*); and composition of the isomolar solution (*b*) ($C_{\text{Sb}} = 3.27 \times 10^{-6}$ M, $C_{\text{PRWS}} = 5.00 \times 10^{-6}$ M)

Содержание сурьмы в пробе определяли по градуировочной зависимости, описываемой уравнением $y = 0,2412x - 0,0014$ ($R^2 = 0,9999$). Правильность полученных результатов контролировали арбитражным методом и методом добавок. Результаты определения сурьмы в природной воде представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, результаты, полученные СФ и арбитражным методом, согласуются между собой. Установлено превышение ПДК

сурьмы в образцах родниковой воды, отобранной в г. Канаш, и во всех исследованных образцах талой воды.

Определение сурьмы в сталях. Навеску стали 2,00 г растворяли при нагревании в 10 мл смеси HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) и HNO_3 ($\rho = 1,49$ г/мл) (3:1) и выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 10 мл 4,0 М HCl . Нерастворимый остаток отфильтровывали, а фильтрат количественно переносили в мерную колбу на 50 мл. После охлаж-

Таблица 2. Результаты определения сурьмы в природной воде (данные за 2017 – 2018 гг., $n = 6$; $P = 0,95$)

Table 2. Results of the antimony determination in natural water (data for 2017 – 2018, $n = 6$; $P = 0.95$)

Населенный пункт	Образец	Введено, мг/л	Найдено, мг/л ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 250$ мл)			
			СФ		[20]	
			$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	$S_r, \%$
г. Алатырь	I	0,00	0,05 ± 0,01	20,00	0,05 ± 0,01	20,00
		1,00	1,05 ± 0,07	6,67	1,07 ± 0,07	6,54
	II	0,00	0,07 ± 0,01	14,29	0,06 ± 0,01	16,67
		1,00	1,08 ± 0,07	6,48	1,08 ± 0,07	6,48
с. Батырево	I	0,00	0,03 ± 0,01	33,33	0,03 ± 0,01	33,33
		1,00	1,04 ± 0,07	6,73	1,03 ± 0,07	6,80
	II	0,00	0,05 ± 0,01	20,00	0,06 ± 0,01	16,67
		1,00	1,05 ± 0,07	6,67	1,08 ± 0,07	6,48
п. Вурнары	I	0,00	0,04 ± 0,01	25,00	0,05 ± 0,01	20,00
		1,00	1,04 ± 0,07	6,73	1,09 ± 0,07	6,42
	II	0,00	0,07 ± 0,01	14,29	0,08 ± 0,01	12,50
		1,00	1,09 ± 0,07	6,42	1,06 ± 0,07	6,60
г. Канаш	I	0,00	0,07 ± 0,01	14,29	0,05 ± 0,01	20,00
		1,00	1,07 ± 0,07	6,54	1,07 ± 0,07	6,54
	II	0,00	0,10 ± 0,01	10,00	0,09 ± 0,01	11,11
		1,00	1,10 ± 0,07	6,36	1,11 ± 0,07	6,31

Примечание: I — родниковая вода, II — талая вода. СанПин 2.1.4. 1116–02: ПДК_{Сб} = 0,05 мг/л (природная вода); ПДК_{Сб} = 0,005 мг/л (талая (ледниковая) вода).

Таблица 3. Результаты определения сурьмы в сталях ($n = 6$; $P = 0,98$)**Table 3.** Results of the antimony determination in steels ($n = 6$; $P = 0,98$)

Образец стали (m_{Sb} , %)	Введено, %	Найдено Sb, %			
		СФ		[21]	
		$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	S_r , %	$\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$	S_r , %
ГСО 1692–87П (0,0009 ± 0,0001)	0,0000	0,00080 ± 0,00010	12,50	0,00090 ± 0,00010	11,11
	0,0035	0,00110 ± 0,00010	9,09	0,00130 ± 0,00010	7,69
	0,0070	0,00150 ± 0,00010	6,67	0,00160 ± 0,00010	6,25
ГСО 1052–91П (0,0004 ± 0,0001)	0,0000	0,00040 ± 0,00010	25,00	0,00040 ± 0,00010	25,00
	0,0015	0,00060 ± 0,00010	16,67	0,00060 ± 0,00010	16,67
	0,0030	0,00070 ± 0,00010	14,29	0,00080 ± 0,00010	12,50
ГСО 1785–89П (0,00027 ± 0,00007)	0,0000	0,00025 ± 0,00006	24,00	0,00026 ± 0,00006	23,08
	0,0010	0,00033 ± 0,00006	18,18	0,00037 ± 0,00006	16,22
	0,0020	0,00043 ± 0,00007	16,28	0,00046 ± 0,00007	15,22

дения объем раствора доводили до метки деионизированной водой. Аликвотную часть полученного раствора количественно переносили в круглодонную колбу, содержащую реагенты, предназначенные для восстановления элемента до гидроксида. Дальнейшее определение сурьмы проводили по описанной методике.

Содержание сурьмы определяли по градуировочной зависимости, описываемой вышеуказанным уравнением. Правильность полученных результатов контролировали арбитражным методом и методом добавок. Результаты определения сурьмы в техногенных образцах представлены в табл. 3.

Анализ полученных данных выявил согласованность результатов определения сурьмы СФ и арбитражными методами. Найденное содержание сурьмы соответствует заявленному в нормативных документах.

Заключение

Таким образом, в результате взаимодействия ПГКВ с $[SbI_4]^-$ в кислой среде ($pH = 3,8 - 4,5$) наблюдается образование ИА состава $M:R = 1:1$ с максимумом поглощения на длине волны $\lambda_{max} = 378$ нм. Аналитический сигнал фотометрируемой формы достигает максимального значения в течение 3 мин. Разработанная СФ методика определения сурьмы проста в исполнении и не требует дорогостоящего оборудования, а следовательно, может быть рекомендована к применению в любой контрольно-аналитической лаборатории для определения сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sato S., Uchikawa S., Iwamoto E., Yamamoto Y. Spectrophotometric Determination of Antimony (III) By Solvent Extraction with Mandelic Acid and Malachite Green / Anal. Lett. 1983. Vol. 16. N 11. P. 827 – 834. DOI: 10.1080/00032718308065220.
2. Raza A., Ansari T. M. Spectrophotometric determination of citalopram hydrobromide in tablet dosage form using chloranil / Pak. J. Pharm. Sci. 2014. Vol. 27. N 2. P. 255 – 260.
3. Andreae M. O., Asmode J. E., Foster P., Van't dack L. Determination of antimony (III), antimony (V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation / Anal. Chem. 1981. Vol. 53. N 12. P. 1766 – 1771. DOI: 10.1021/ac00235a012.
4. Gallignani M., Ayala C., Brunetto M. R., et al. Flow analysis/hydride generation/Fourier transform infrared spectrometric determination of antimony in pharmaceuticals / Talanta. 2003. Vol. 59. P. 923 – 934. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00648-3.
5. Garg B. S., Tripathi K. C., Singh R. P. Spectrophotometric determination of antimony with 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone (kaempferol) / Talanta. 1969. Vol. 16. N 3. P. 462 – 464. DOI: 10.1016/0039-9140(69)80047-0.
6. Shrivastava K., Agrawal K., Harmukh N. On-site spectrophotometric determination of antimony in water, soil and dust samples of Central India / Journal of hazardous materials. 2008. Vol. 155. P. 173 – 178. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.044.
7. Rath S., Jardim W. F., Dórea J. G. A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs / Fresenius J. Anal. Chem. 1997. Vol. 358. N 4. P. 548 – 550. DOI: 10.1007/s002160050.
8. Christopher D. H., West T. S. Spectrophotometric determination of antimony with Bromopyrogallol Red / Talanta. 1966. Vol. 13. N 3. P. 507 – 520.
9. Sato S., Uchikawa S. Extraction-Spectrophotometric Determination of Antimony(V) with 2-Hydroxyisocaproic Acid and Citrate, with Application to Differential Determination of Antimony(V) and Antimony(III) / Anal. Sci. 1986. Vol. 2. N 1. P. 47 – 51. DOI: 10.2116/analsci.2.47.
10. Pan L. T., Liu X. H., Li T., Fan J. W. Complexation between Antimony and *o*-Chlorophenylfluorone and its Application to Determination of Antimony in Wastewater / Croat. Chem. Acta. 2009. Vol. 82. N 3. P. 619 – 622.
11. Дым В. А. The direct spectrophotometric determination of antimony in gold-antimony alloys and white metals / Analyst. 1963. I. 1044. P. 232 – 236. DOI: 10.1039/AN9638800232.
12. Куликова Д. И., Куликова Д. М., Шапник М. С. Комплексообразование сурьмы (III) с лимонной кислотой / Вест. Каз. техн. ун-та. 2007. № 3 – 4. С. 7 – 12.
13. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы. — М.: Наука, 1978. С. 57 – 58.
14. Moreno M. E., Perez-conde C., Cámara C. Sensitization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic fluorescence spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 1998. Vol. 13. P. 1181 – 1187. DOI: 10.1039/A801785I.

15. **Chen H., Zheng S., Brindle I. D.** Combined generator/separators. Part 2. Stibine generation combined with flow injection for the determination of antimony in metal samples by atomic emission spectrometry / *Analyst*. 1992. Vol. 117(10). P 1603 – 1608. DOI: 10.1039/AN9921701603.
16. **Yuroku Y., Makoto K., Yaeko M. A.** New spectrophotometric determination of antimony with silver-diethyldithiocarbamate and *o*-phenanthroline mixture in chloroform / *Chem. Lett*. 1972. Vol. 1. N 7. P 535 – 538. DOI: 10.1246/cl.1972.535.
17. **Neri T. S., Carvalho D. C., Alves V. N., Coelho N. M. M.** Noteworthy Method for Direct Determination of SbIII and Total Inorganic Antimony in Natural Waters / *J. Braz. Chem. Soc.* 2015. Vol. 26. N 5. P 985 – 991. DOI: 10.5935/0103-5053.20150062.
18. **Nakahara T., Kikui N.** Determination of trace concentrations of antimony by the introduction of stibine into an inductively-coupled plasma for atomic emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 1985. Vol. 172. P 127 – 138. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82600-8.
19. **Турусова Е. В., Григорьева Л. А., Лышчиков А. Н., Насакин О. Е.** Фотохимическое определение микропримеси мышьяка в растительном лекарственном сырье / *Фармация*. 2014. № 3. С. 12 – 15.
20. ГОСТ Р 52180–2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. — М.: Стандартинформ, 2007. — 20 с.
21. ГОСТ 23957.1–2003. Цинк. Атомно-абсорбционный метод определения свинца, кадмия, сурьмы, железа и меди. — Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2005. — 7 с.
- (V) in antileishmanial drugs / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 358. N 4. P 548 – 550. DOI: 10.1007/s002160050.
8. **Christopher D. H., West T. S.** Spectrophotometric determination of antimony with Bromopyrogallol Red / *Talanta*. 1966. Vol. 13. N 3. P 507 – 520.
9. **Sato S., Uchikawa S.** Extraction-Spectrophotometric Determination of Antimony(V) with 2-Hydroxyisocaproic Acid and Citrate, with Application to Differential Determination of Antimony (V) and Antimony (III) / *Anal. Sci.* 1986. Vol. 2. N 1. P 47 – 51. DOI: 10.2116/analsci.2.47.
10. **Pan L. T., Liu X. H., Li T., Fan J. W.** Complexation between Antimony and *o*-Chlorophenylfluorone and its Application to Determination of Antimony in Wastewater / *Croat. Chem. Acta*. 2009. Vol. 82. N 3. P 619 – 622.
11. **Dym B. A.** The direct spectrophotometric determination of antimony in gold-antimony alloys and white metals / *Analyst*. 1963. I. 1044. P 232 – 236. DOI: 10.1039/AN9638800232.
12. **Kulikova D. I., Kulikova D. M., Shapnik M. S.** Complexation of antimony (III) with citric acid / *Vestn. Kazan. Tekhn. Univ.* 2007. N 3 – 4. P 7 – 12 [in Russian].
13. **Nemodruk A. A.** Analytical chemistry of antimony. — Moscow: Nauka, 1978. P 57 – 58 [in Russian].
14. **Moreno M. E., Perez-conde C., Cámara C.** Sensitization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. P 1181 – 1187. DOI: 10.1039/A801785I.
15. **Chen H., Zheng S., Brindle I. D.** Combined generator/separators. Part 2. Stibine generation combined with flow injection for the determination of antimony in metal samples by atomic emission spectrometry / *Analyst*. 1992. Vol. 117(10). P 1603 – 1608. DOI: 10.1039/AN9921701603.
16. **Yuroku Y., Makoto K., Yaeko M. A.** New spectrophotometric determination of antimony with silver-diethyldithiocarbamate and *o*-phenanthroline mixture in chloroform / *Chem. Lett*. 1972. Vol. 1. N 7. P 535 – 538. DOI: 10.1246/cl.1972.535.
17. **Neri T. S., Carvalho D. C., Alves V. N., Coelho N. M. M.** Noteworthy Method for Direct Determination of SbIII and Total Inorganic Antimony in Natural Waters / *J. Braz. Chem. Soc.* 2015. Vol. 26. N 5. P 985 – 991. DOI: 10.5935/0103-5053.20150062.
18. **Nakahara T., Kikui N.** Determination of trace concentrations of antimony by the introduction of stibine into an inductively-coupled plasma for atomic emission spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 1985. Vol. 172. P 127 – 138. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)82600-8.
19. **Turusova E. V., Grigor'eva L. A., Lyschchikov A. N., Nasaikin O. E.** Photochemical determination of arsenic microimpurity in raw medicinal plant materials / *Farmatsiya*. 2014. N 3. P 12 – 15 [in Russian].
20. RF State Standard GOST R 52180–2003. Drinking water. Determination of elements content by stripping voltammetric method. — Moscow: Standartinform, 2007. — 20 p. [in Russian].
21. Interstate Standard GOST 23957.1–2003. Zinc. Atomic absorption method for determination of lead, cadmium, antimony, iron and copper. — Минск: ИПК Изд-во стандартов, 2005. — 7 p. [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-22-28>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТРИЧНОГО АНАЛИЗА И ГРАФИЧЕСКОГО РАНЖИРОВАНИЯ МАССИВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕЖКОМПОНЕНТНЫХ ПРОЦЕССОВ В СМЕСЯХ ФЕНИРАМИНА МАЛЕАТА

© Наталья Олеговна Ельцова^{1*}, Елена Вячеславовна Будко²

¹ ООО «СТЦ», Россия, 195220, г. С.-Петербург, ул. Гжатская, д. 21-Б, офис 53; *e-mail: eltsova-n@mail.ru

² Курский государственный медицинский университет, Россия, 305029, г. Курск, ул. Карла Маркса, 3.

Статья поступила 27 мая 2019 г. Поступила после доработки 19 июня 2019 г. Принята к публикации 24 июля 2019 г.

Исследование процессов в фармацевтических смесях весьма актуально в связи с широким применением комплексной фармакотерапии. Одним из методов, применяемых для оценки стабильности субстанций, является ИК-спектроскопия. Для повышения эффективности интерпретации ИК-спектров смесей разработан способ их анализа с использованием матричных методов и графического ранжирования массива экспериментальных данных. Данный подход был апробирован для анализа модельных смесей таких фармацевтических субстанций, как фенирамина малеат и напроксен. Спектры поглощения получали с использованием ИК-Фурье спектрометра Avatar 360 FT-IR E.S.P. (Nicolet, США) с приставкой однократного НРВО Smart Performer (оптический кристалл ZnSe; спектральный диапазон — 1,35 – 26,6 мкм, 7400 – 375 см⁻¹). Полученные ИК-спектры обрабатывали с помощью встроенного программного обеспечения Thermo Scientific Specta. Для графического ранжирования строили графики в координатах температура нагрева смеси — относительная частотная интенсивность. Точки на графике представляют собой относительную интенсивность полос для смеси, выдержанной при определенной температуре, а кривые, которыми они соединены, — происходящие в структуре вещества процессы. Общность тенденций изменения относительной интенсивности для разных частот (при одной температуре) и/или для ряда частот одной характеристической области говорит об однонаправленности процесса. Графическое ранжирование применено для характеристических полос пиридинового и алифатического азота фенирамина малеата и частот межмолекулярной водородной связи и карбонильной группы напроксена. Использовали также метод математического ранжирования матриц значений коэффициента пропускания. Для характеристических полос исследуемых соединений совместное применение графического и математического ранжирования позволяет судить об изменении структуры напроксена и фенирамина малеата при воздействии повышенных температур: по результатам эксперимента можно сделать вывод, что соль фенирамина с малеиновой кислотой по алифатическому азоту имеет одну структурную конформацию, но энергия связи зависит от температуры.

Ключевые слова: хемометрика; матричный анализ; графическое ранжирование; ИК-спектры; фенирамина малеат; напроксен; межкомпонентные процессы.

METHODS OF THE MATRIX ANALYSIS AND GRAPHIC RANKING OF THE ARRAY OF THE EXPERIMENTAL IR SPECTROSCOPY DATA IN STUDYING THE INTER-COMPONENT PROCESSES IN THE MIXTURE OF PHENIRAMINE MALEATE AND NAPROXEN

© Natalia O. Eltsova^{1*}, Elena V. Budko²

¹ LLC "STC", 21, Gzhatskaya st., St. Petersburg, 195220, Russia; *e-mail: eltsova-n@mail.ru

² Kursk State Medical University, 3 Karla Marksa st., Kursk, 305029, Russia.

Received May 27, 2019. Revised June 19, 2019. Accepted July 24, 2019.

A widespread use of complex pharmacotherapy entails the necessity of studying the processes occurred in pharmaceutical mixtures. IR spectroscopy is one of the methods used to assess the stability of substances. To increase the efficiency of interpretation of the IR spectra of mixtures, a method combining matrix methods and graphic ranking of the array of experimental data has been developed. This approach has

been tested for the analysis of model mixtures of pharmaceutical substances naproxen and pheniramine maleate. Absorption spectra were obtained on an Avatar 360 FT-IR ESP Fourier transform spectrometer (Nicolet, USA) using an ATR (primary attenuation total reflection) attachment Smart Performer (optical crystal ZnSe; spectral range 1.35 – 26.6 μm , 7400 – 375 cm^{-1}). The obtained IR spectra were processed using Thermo Scientific Spectra embedded software. Graphs for graphical ranking were plotted in the coordinates of the mixture heating temperature — relative frequency intensity. The points on the graph represent the relative intensity of the bands for a mixture kept at a certain temperature, whereas the curves with which they are connected reflect the processes occurring in the structure of the substance. Common trends in the relative intensity for different frequencies (at the same temperature) and/or for a number of frequencies of a certain characteristic region, indicates the unidirectionality of the process. Graphic ranking is applied to the characteristic bands of pyridine and aliphatic nitrogen of pheniramine maleate and characteristic frequencies of the intermolecular hydrogen bond and carbonyl group of naproxen. We also used the method of mathematical ranking of the matrices of transmittance values. For the characteristic bands of the studied compounds, a combined use of graphical and mathematical ranking allowed us to infer a change in the structure of naproxen and pheniramine maleate under the impact of elevated temperatures: the salt of pheniramine and maleic acid in aliphatic nitrogen has one structural conformation, whereas the binding force depends on the temperature.

Keywords: chemometrics; matrix analysis; graphical ranking; IR spectroscopy; pheniramine maleate; naproxen; intercomponent processes.

Введение

Многокомпонентные смеси органических веществ (лекарственные препараты, пищевые продукты и др.) можно анализировать после разделения компонентов хроматографическими методами, а также непосредственно с использованием оптических методов. Так, методы молекулярной спектроскопии широко используют для идентификации и исследования структур многокомпонентных систем, а метод спектрофотометрии — при количественном анализе. Однако для получения достоверного результата должна быть решена проблема наложения сигналов компонентов с учетом сохранения или несохранения аддитивности поглощения. В большинстве случаев обязательными шагами являются устранение шума, коррекция рассеяния света и базовой линии, борьба со случайным смещением спектральных полос, а также шкалирование, нелинейные преобразования и нормирование.

Математические алгоритмы интерпретации результатов эмиссионного спектрального анализа являются одними из самых распространенных. Решить проблему спектральных наложений с применением алгоритмов позволяют методы Фирордта (МФ), множественной линейной регрессии (МЛР) [1 – 3], проекции на латентные структуры (ПЛС). Если спектр поглощения компонентов заранее известен, обычно используют метод прямой калибровки (метод К-матрицы). Применение производных является эффективным практическим приемом, позволяющим заметно повысить точность декомпозиции спектрометрических данных методом независимых (independent component analysis, ICA) и главных (principal component analysis, PCA) компонент [4 – 8]. Методы математической обработки позволяют получать точную информацию на основании результатов с применением доступного оборудова-

ния и уменьшенным интервалом измерения [9, 10]. При сравнении хемометрических методов обработки спектральных характеристик наибольшую точность показали методы наименьших квадратов (МНК) и регрессии опорных векторов [11].

Математическая обработка больших массивов спектральной информации позволяет весьма точно обрабатывать спектры поглощения даже при их полном наложении, однако перечисленные выше методы имеют ряд недостатков [12], и поиск других подходов к получению информации весьма актуален. Результаты расчетно-графического дифференцирования кривых на примере термограмм были показаны в работе [13]. В основе расчетов использованы матричные методы анализа Уоллеса – Каца, Симондса – Кенкара и МНК.

Исследование процессов в фармацевтических смесях особенно актуально в связи с использованием в современной фармакотерапии комбинаций компонентов в составе лекарственных средств. Напроксен и фенирамина малеат дополняют фармакологическое действие друг друга и входят в состав многокомпонентных лекарственных препаратов жаропонижающего, противовоспалительного и обезболивающего действия. Ранее [14] методом УЭЖХ анализа модельной смеси напроксена и фенирамина малеата доказана неустойчивость последнего при нагревании, поэтому необходимо изучение процессов, происходящих в структуре этой фармацевтической субстанции при технологических операциях.

Цель работы — применение методов графического ранжирования и матричного анализа ИК-спектров модельных смесей для выявления и изучения взаимодействий компонентов фармацевтических препаратов.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения в ИК-области получали с использованием ИК-Фурье спектрометра Avatar 360 FT-IR E.S.P. (Nicolet, США) с приставкой однократного НПВО Smart Performer (оптический кристалл ZnSe, спектральный диапазон 1,35 – 26,6 мкм, 7400 – 375 см⁻¹). Для статистической обработки ИК-спектров и идентификации соединений использовали встроенное программное обеспечение Thermo Scientific Spectra.

Предварительные эксперименты проведены с применением фармацевтических субстанций, входящих в состав многокомпонентных препаратов анальгетического, противовоспалительного и противопростудного действия. Для приготовления модельных смесей навески веществ массой 0,1 г (при условии близости их молекулярных масс) тщательно растирали в агатовой ступке. Регистрировали спектры индивидуальных веществ, а также их смесей до и после нагревания при 90 °С в течение 8 ч. Полученные ИК-спектры смесей сравнивали с теоретическими, которые получали как математическую сумму спектров индивидуальных веществ.

Для определения количества компонентов в системе мы модифицировали матричные методы анализа Уоллеса – Каца и Симондса – Кенкара, основанные на принципе аддитивности.

Графическое ранжирование представляет собой построение графика в координатах температура нагрева смеси — относительная интенсивность полос, которую рассчитывают как отношение интенсивности поглощения вещества или смеси после нагревания к интенсивности (I) при стандартных условиях (25 °С). Пример расчета представлен в табл. 1. Точки на графике представляют собой относительную интенсивность полос $(I_n - I_{cp}) / (I_1 - I_{cp})$ для смеси, выдержанной при определенной температуре, а кривые, которыми они соединены, — происходящие в структуре вещества процессы. Если наблюдается общая тенденция изменения относительной интенсивности для разных частот (при одной температуре) и/или для ряда частот одной характеристической области, можно говорить об однонаправленности процесса. Например, визуально не проявляются различия между спектрами $I(\nu)$ сме-

сей после нагревания в различных условиях, но графическое ранжирование отклонений $(\Delta I / \Delta I)(t, \text{°C})$ показывает значительный разброс данных на участке графика, что подтверждает подобие исходных кривых и структур. Напротив, различные по интенсивности и общему виду кривые в координатах $I(\nu)$ при ранжировании демонстрируют однородное смещение показателей (см. табл. 1), что позволяет констатировать различия спектральных кривых и подобие протекающих структурных перестроек.

Обсуждение результатов

При смешивании и совместном измельчении основания — фенирамина с органическими кислотами были выявлены изменения физических и оптических характеристик. Так, в результате взаимодействия с аскорбиновой и яблочной кислотами наблюдаются увлажнение и расплавление смеси. В ИК-спектрах изменения появляются в частотных областях гидроксильной группы кислот и аминогруппы фенирамина. Модельная смесь фенирамина с органической кислотой — напроксеном после совместного измельчения не претерпела визуальных изменений. Плавление смеси наблюдается при температуре более низкой, чем температура плавления каждого компонента.

В ИК-спектре напроксена рассмотрены характеристические полосы карбоновых кислот и ароматических структур, выделены диапазоны 3300 – 2500 см⁻¹, 1752 – 1655 см⁻¹, 1294 – 1211 см⁻¹, 1120 – 1000 см⁻¹. В ИК-спектре фенирамина малеата выделены полосы, соответствующие водородной связи (3052, 2447 см⁻¹), сопряженной С=О группе (1689 см⁻¹), С=С малеиновой кислоты (1627 см⁻¹). ИК-спектр фенирамина малеата, зарегистрированный в избранных экспериментальных условиях, сопоставили со спектром фенирамина. В спектре модельной смеси наблюдаются отклонения от суммы спектров индивидуальных веществ (признаки взаимодействия компонентов) при 3054, 2430, 1292 и 909 см⁻¹. В нагретой смеси наблюдали изменения интенсивности некоторых полос в области 1800 – 600 см⁻¹, отсутствие полосы при 3150 см⁻¹, суммирование полос напроксена при 1724 и

Таблица 1. Рассчитанные значения относительной интенсивности полос поглощения фенирамина малеата

Table 1. Calculated values of the relative intensity of the absorption bands for pheniramine maleate

ν, cm^{-1}	I_1	I_2	I_n	I_{cp}	$I_1 - I_{cp}$	$I_2 - I_{cp}$	$I_n - I_{cp}$	$\frac{I_1 - I_{cp}}{I_1 - I_{cp}}$	$\frac{I_2 - I_{cp}}{I_1 - I_{cp}}$	$\frac{I_n - I_{cp}}{I_1 - I_{cp}}$
3235,5	88,3	87,4	89,1	87,0	-0,5	-1,6	0,1	1,0	3,2	-0,2
3248,4	89,2	88,3	89,9	87,0	-0,5	-1,6	0,1	1,0	3,3	-0,3
3258,9	90,2	89,2	90,8	87,2	-0,5	-1,6	0,1	1,0	3,1	-0,2

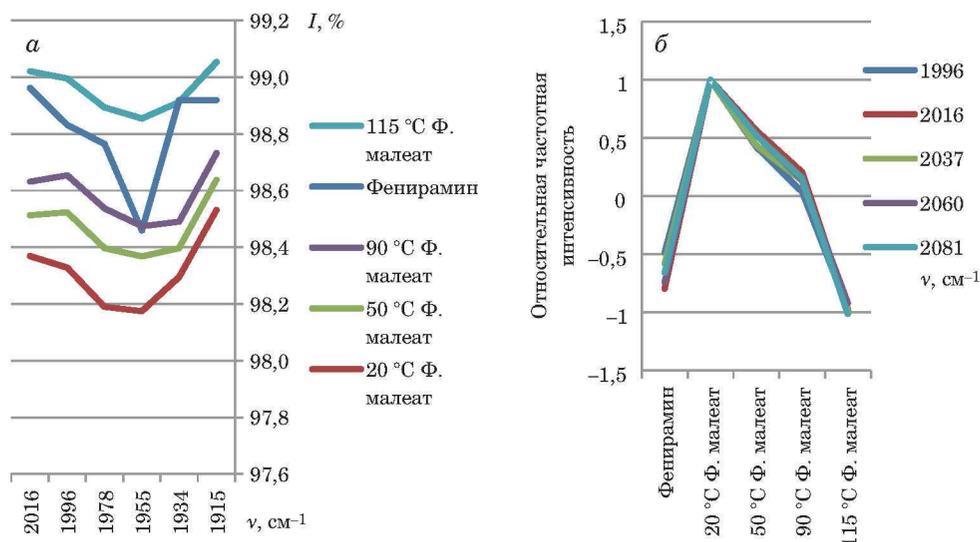


Рис. 1. ИК-спектр (область 2000 cm^{-1} — третичный алифатический азот) (а) и графическое ранжирование отклонений интенсивностей на этом участке (б) для фенирамина и его малеиновой соли при различных условиях нагревания

Fig. 1. IR spectrum (spectrum region 2000 cm^{-1} — tertiary aliphatic nitrogen) (a) and graphical ranking of the deviations of the intensities for this region for pheniramine and its maleic salt under different conditions of heating (b)

1681 cm^{-1} в полосу 1712 cm^{-1} , появление полос $1915, 1568 \text{ cm}^{-1}$.

Для дальнейшего анализа оцифрованных спектральных кривых и результатов графического ранжирования для контроля использованы спектры напроксена и фенирамина малеата при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что напроксен стабилен во всем диапазоне исследуемых температур: относительная частотная интенсивность не имеет значимой параллельности на всех характеристических частотах, кроме частот водородных связей. В узких диапазонах частот перехода третичного алифатического азота (около 2000 cm^{-1} , рис. 1, и $1600 - 1575 \text{ cm}^{-1}$) фенирамина и фенирамина малеата графическое ранжирование позволяет отличать солевую форму и оценивать энергию связи. Так, при кажущихся различиях спектров в области 2000 cm^{-1} относительная частотная интенсивность изменяется одинаково. Ее значение для вещества, выбранного в качестве контрольного, всегда равно единице. Чем больше характеристики других соединений отличаются от контрольного, тем больше смещаются по оси значения относительной частотной интенсивности, которые могут быть как отрицательными, так и превышать единицу: разница оптических характеристик основания и его соли наглядно представлена на рис. 1, б. При этом проявляется общая тенденция разрушения связей фенирамина с малеиновой кислотой при переходе к более высоким температурам.

После нагревания до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ электронная структура группировки третичного азота изменяется: снижается интенсивность квантовых пере-

ходов, при дальнейшем нагревании до 90 и $115 \text{ }^\circ\text{C}$ эта тенденция сохраняется. При этом наблюдается совпадение общей тенденции в характеристических областях третичного алифатического азота в диапазонах волновых чисел около 2000 cm^{-1} и $1600 - 1575 \text{ cm}^{-1}$. Несмотря на сглаженность кривой, проявление полосы именно алифатической третичной аминогруппы, а не других сопряженных с ней структурных группировок, подтверждает это совпадение.

Анализ характеристических полос азота пиридинового цикла ($3070 - 3020 \text{ cm}^{-1}$, рис. 2, и $1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$) на кривых фенирамина и фенирамина малеата, полученных после нагревания проб, не позволяет выявить смещения, отвечающие солеобразованию с малеиновой кислотой. Однако проведение графического построения в обоих диапазонах волновых чисел демонстрирует подобные изменения относительной частотной интенсивности, что позволяет интерпретировать их как формирование связей с малеиновой кислотой через пиридиновый азот.

Результаты математического ранжирования матриц. Для оценки числа компонентов в смеси использован метод Уоллеса – Каца. В качестве примера приведены результаты расчетов в области характеристических частот третичного алифатического азота ($1915 - 2016 \text{ cm}^{-1}$).

В табл. 2 и 3 приведены результирующие матрицы, рассчитанные по методу Уоллеса – Каца без учета и с учетом столбца исходных данных для фенирамина соответственно. Согласно используемому методу дальнейшее преобразование матриц прекращается при выполнении усло-

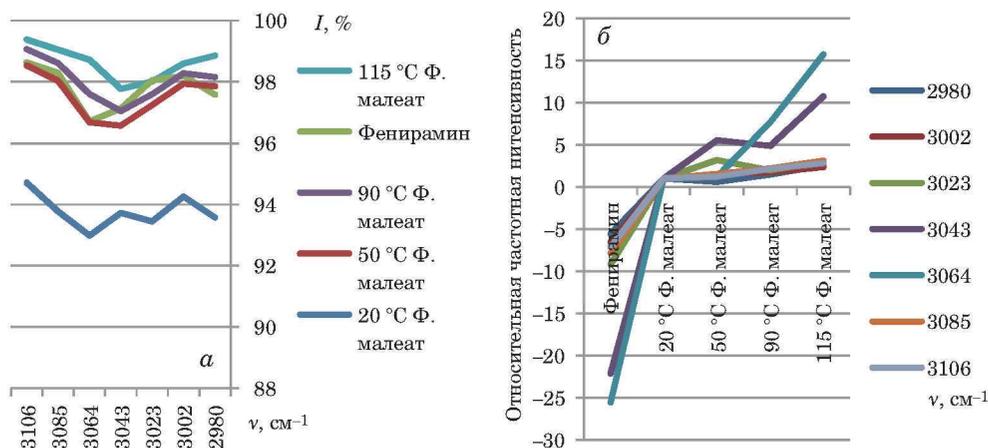


Рис. 2. ИК-спектр фенирамина и фенирамина малеата при различных условиях нагревания (а) и графическое ранжирование (б) отклонений интенсивностей в диапазоне волновых чисел 3085 – 2980 см^{-1} (пиридиновый азот)

Fig. 2. IR spectrum of pheniramine and pheniramine maleate under different heating conditions (a), and graphical ranking of the intensity deviations in the frequency range 3085 – 2980 cm^{-1} (pyridine nitrogen) (b)

вия для n -го конечного диагонального элемента $I_{nn} > 3S_{nn}$, где S — матрица накопления погрешностей.

В результате расчетов установлено, что ранг матрицы относительной оптической плотности в области характеристических частот третичного алифатического азота (1915 – 2016 см^{-1}) без учета данных для фенирамина равен 1 (см. табл. 2). С учетом данных для фенирамина ранг результирующей матрицы равен 2 (см. табл. 3). Аналогичные результаты получены для областей характеристических частот третичного алифатического азота (1600 – 1575 см^{-1}) и пиридинового азота (1300 – 900 см^{-1}). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что для диапазонов 1915 – 2016 см^{-1} и 1600 – 1575 см^{-1} предполагается наличие устойчивого соединения фенирамин — малеиновая кислота по солевому типу между алифатическим азотом и карбоксильной группой. Участок 1300 – 900 см^{-1} представляет процесс солеобразования фенирамина с малеиновой кисло-

той по алифатическому азоту. Продукт имеет одну устойчивую структурную конформацию.

С использованием метода Уоллеса – Каца рассчитали также число компонентов в смеси в области 3070 – 3020 см^{-1} .

Анализ характеристических полос пиридинового цикла (3070 – 3020 см^{-1}) на кривых фенирамина малеата, полученных после нагревания проб при различных температурах, методом математического ранжирования показал, что ранг результирующей матрицы равен двум. Ранг матрицы при введении в нее столбца данных фенирамина увеличивается до трех. Это соответствует двум равновесным поглощающим конформационным формам.

Заключение

Таким образом, разработан способ оценки ИК-спектров с использованием матричных методов анализа и графического ранжирования мас-

Таблица 2. Матрица относительной оптической плотности в области характеристических частот третичного алифатического азота 1915 – 2016 см^{-1} , использованная для расчетов методом Уоллеса – Каца без учета данных для фенирамина

Table 2. Matrix of the relative optical density in the region of characteristic frequencies of tertiary aliphatic nitrogen 1915 – 2016 cm^{-1} used for calculation by the Wallace – Katz method setting aside the pheniramine data

99,053	98,531	98,638	98,732
0,000	-0,096	-0,101	-0,101
0,000	-0,159	-0,072	-0,060
0,000	-0,182	-0,082	-0,036
0,000	-0,145	-0,057	-0,020
0,000	-0,130	-0,093	-0,069

Таблица 3. Матрица относительной оптической плотности в области характеристических частот третичного алифатического азота 1915 – 2016 см^{-1} , использованная для расчетов методом Уоллеса – Каца с учетом данных для фенирамина

Table 3. Matrix of the relative optical density in the region of frequencies of tertiary aliphatic nitrogen 1915 – 2016 cm^{-1} used for calculations by the Wallace – Katz method taking into account data on pheniramine

99,053	98,919	98,531	98,638	98,732
0,000	0,141	-0,096	-0,101	-0,101
0,000	0,000	-0,337	-0,258	-0,248
0,000	0,000	-0,178	-0,078	-0,031
0,000	0,000	-0,166	-0,079	-0,042
0,000	0,000	-0,079	-0,040	-0,015

сива экспериментальных данных. Метод применен для изучения взаимодействия в твердой фазе компонентов смеси напроксена и фенирамина малеата. Выявленные отклонения от аддитивности визуализированы в форме графиков в координатах характеристика смеси (температура нагрева) — относительная частотная интенсивность. Предложенный метод не требует сопоставления реальных значений интенсивности с критериальными значениями (утроенное стандартное отклонение при повторных измерениях оптической плотности смеси).

Проведен анализ ИК-спектра смеси напроксена и фенирамина малеата и суммы спектров этих субстанций. Основное изменение ИК-спектров смеси заключается в появлении полос поглощения с волновым числом 3058 и 3028 см^{-1} , которые соответствуют водородной связи, образующейся между веществами. Данные результаты подтверждаются сведениями о константах диссоциации субстанций: pK_a напроксена = 4,15; pK_a алифатического азота фенирамина = 9,23; pK_a ароматического азота фенирамина = 4,0; для малеиновой кислоты pK_{a1} = 1,92, pK_{a2} = 6,23.

Графическое ранжирование применено для характеристических полос пиридинового и алифатического азота фенирамина малеата и полос межмолекулярной водородной связи и карбонильной группы напроксена. Совместный анализ графического и математического ранжирования по частотам пиридинового азота (1300 – 900 см^{-1}), третичного алифатического азота (1915 – 2016 см^{-1} и 1600 – 1575 см^{-1}) и пиридинового цикла (3070 – 3020 см^{-1}) позволяет сделать вывод о различной структурной принадлежности этих частот. Участок 1300 – 900 см^{-1} представляет процесс солеобразования фенирамина с малеиновой кислотой по алифатическому азоту. Продукт имеет одну устойчивую структурную конформацию. Соль фенирамина с малеиновой кислотой по алифатическому азоту в области 1915 – 2016 см^{-1} и 1600 – 1575 см^{-1} имеет одну структурную конформацию, но энергия связи зависит от температуры. Характеристические полосы пиридинового цикла (3070 – 3020 см^{-1}) на кривых фенирамина малеата, полученных после нагревания проб при различных температурах, соответствуют двум равновесным поглощающим конформационным формам.

Метод математического ранжирования матриц значений интенсивности пропускания на характеристических частотах может быть с успехом применен для проверки числа компонентов смесей.

Благодарности

Авторы выражают признательность д.х.н. Г. Б. Голубицкому за советы и ценные замечания при работе над данной статьей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова И. В., Шелпакова А. С., Добровольский С. М., Фисенко А. В. Новые подходы к применению метода множественной линейной регрессии в спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей / Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 3. С. 153 – 157.
2. Ломова Т. Н., Можжухина Е. Г., Данилова Е. А., Исляйкин М. К. Кинетика комплексообразования в системе триптиадиазолтри[3,4-ди(4-трет-бутилфенил)-пиррол]макроцикл-ацетат меди (II) – ДМФА – H_2O / Журн. физич. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1877 – 1883.
3. Bunaciu A. A., Fleschin S., Aboul-Enein H. Y. A New Method for a Quantitative Determination of Piroxicam in Pharmaceutical Formulations Using FT-IR Spectrometry / Anti-Inflammatory Anti-Allergy Agents Med. Chem. 2012. Vol. 11. N 3. P. 262 – 266.
4. Цикин А. М., Монахова Ю. Б., Бурашникова М. М., Муштакова С. П. Рентгенофлуоресцентный анализ систем серебро – кадмий и никель – кобальт хемометрическими алгоритмами метода независимых компонент / Изв. Саратовского ун-та. Серия Химия. Биология. Экология. 2014. № 1. С. 16 – 22.
5. Монахова Ю. Б., Цикин А. М., Муштакова С. П. Обработка ЯМР-, УФ- и ИК-спектрометрических данных перед хемометрическим моделированием методами независимых и главных компонент / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 6. С. 582 – 588.
6. Цикин А. М., Монахова Ю. Б., Курчаткин С. П., Муштакова С. П. Хемометрический и ИК спектроскопический анализ клейких лент / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 339 – 344.
7. Монахова Ю. Б., Муштакова С. П. Применение пакета MATLAB для автоматизации хемометрической обработки спектрометрических сигналов в анализе смесей сложного состава / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 8. С. 791 – 799. DOI: 10.7868/S004445021606013X.
8. Чичварин А. В., Игуменова Т. И., Крахт Л. Н. Исследование инфракрасных спектров пленок каучуков в присутствии модификаторов наноразмерного типа с интерпретацией результатов на основе хемометрического подхода / Фундаментальные исследования. 2011. № 12. Ч. 1. С. 194 – 198.
9. Бальклова К. С., Родионова О. Е., Титова А. В., Садчикова Н. П. Исследование таблеток с помощью портативного и лабораторного ВИК-спектрометра / Вестн. Росздравнадзора. 2015. № 4. С. 65 – 71.
10. Бальклова К. С., Титова А. В., Садчикова Н. П. Анализ таблеток ацетилсалициловой кислоты методом ИК-спектроскопии в ближней области / Вест. Росздравнадзора. 2013. № 2. С. 62 – 65.
11. Li Zh., Nie Ch., Wei Ch., et al. Comparison of four chemometric techniques for estimating leaf nitrogen concentrations in winter wheat (*triticum aestivum*) based on hyperspectral features / J. Appl. Spectrosc. 2016. Vol. 8. N 2. P. 262 – 269. DOI: 10.1007/s10812-016-0276-3.
12. Бурюкина П. А., Власова И. В., Спиридонова К. А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 333 – 338.
13. Будко Е. В., Ямпольский Л. М., Ельцова Н. О. Расчетно-графический способ анализа термограмм и его применение для характеристики чистых веществ / Успехи современного естествознания. 2016. № 4. С. 13 – 17.

14. Ельцова Н. О., Будко Е. В., Ямпольский Л. М., Куликов А. Л. УЭЖХ-изучение межкомпонентного взаимодействия в системе «напроксен — фенирамина малеат» / Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 719 – 723.

REFERENCES

1. Vlasova I. V., Shelpakova A. S., Dobrovolsky S. M., Fisenko A. V. New approaches to the application of the multiple linear regression method in the spectrophotometric analysis of multicomponent mixtures / *Analit. Kontrol'*. 2009. Vol. 13. N 3. P. 153 – 157 [in Russian].
2. Lomova T. N., Mozzhukhina E. G., Danilova E. A., Islyai-kin M. K. The kinetics of complex formation in the trihiadiazoletri[3,4-di(4-tert-butylphenyl)-pyrrole]macrocyclic — copper (II) acetate — DMF — H₂O / *Rus. J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 83. N 10. P. 1694 – 1700.
3. Bunaciu A. A., Fleschin S., Aboul-Enein H. Y. A New Method for a Quantitative Determination of Piroxicam in Pharmaceutical Formulations Using FT-IR Spectrometry / *Anti-Inflammatory Anti-Allergy Agents Med. Chem.* 2012. Vol. 11. N 3. P. 262 – 266.
4. Tsykin M. A., Monakhova Y. B., Burashnikova M. M., Mushtakova S. P. X-ray fluorescence analysis of the systems silver – cadmium and nickel – cobalt by chemometric algorithms of the method of independent components / *Izv. Saratov. Univ. Ser. Khimiya. Biol. Ékol.* 2014. N 1. P. 16 – 22 [in Russian].
5. Monakhova Yu. B., Tsikin M. A., Mushtakova S. P. Processing of NMR, UV and IR spectrometric data prior to chemometric simulation by independent component and principal component analysis. / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 6. P. 554 – 560.
6. Tsykin A. M., Monakhova Yu. B., Kurchatkin S. P., Mushtakova S. P. Chemometric and IR spectroscopic analysis of adhesive tapes / *Analit. Kontrol'*. 2013. Vol. 17. N 3. P. 339 – 344 [in Russian].
7. Monakhova Yu. B., Mushtakova S. P. Application of MATLAB package for the automation of the chemometric processing of spectrometric signals in the analysis of complex mixtures / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 8. P. 759 – 767. DOI: 10.7868/S004445021606013X.
8. Chichvarin A. V., Igumenova T. I., Krakht L. N. The study of infrared spectra of films of rubber in the presence of nano-sized modifiers of the type interpretation of the results based on the chemometric approach / *Fundament. Issl.* 2011. N 12 – 1. P. 194 – 198 [in Russian].
9. Balyklova K. S., Rodionova O. E., Titov A. V., Sadchikov N. P. A study of tablets using portable and laboratory NIR spectrometer / *Vestnik Roszdravnadzora.* 2015. N 4. P. 65 – 71 [in Russian].
10. Balyklova K. S., Titov A. V., Sadchikov N. P., et al. Analysis of tablets of acetylsalicylic acid by the method of NIR-spectroscopy / *Vestn. Roszdravnadzora.* 2013. N 2. P. 62 – 65 [in Russian].
11. Li Zh., Nie Ch., Wei Ch., et al. Comparison of four chemometric techniques for estimating leaf nitrogen concentrations in winter wheat (*triticum aestivum*) based on hyperspectral features / *J. Appl. Spectrosc.* 2016. Vol. 8. N 2. P. 262 – 269. DOI: 10.1007/s10812-016-0276-3.
12. Burukina P. A., Vlasova I. V., Spiridonova K. A. Application of chemometric algorithms in spectrophotometric analysis of mixtures of analytes with similar spectra of absorption / *Analit. Kontrol'*. 2013. Vol. 17. N 3. P. 333 – 338 [in Russian].
13. Budko E. V., Yampolsky L. M., Eltsova N. O. Computational and graphical method of thermograms analysis and its application for the characterization of pure substances / *Usp. Sovr. Estestvozn.* 2016. N 4. P. 13 – 17 [in Russian].
14. Eltsova N. O., Budko E. V., Yampolsky L. M., Kulikov L. A. HPLC-study of the components interaction in the system “naproxen – pheniramine maleate” / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2016. Vol. 16. N 5. P. 719 – 723 [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-29-35>

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© **Виктор Васильевич Красавин^{1*}, Алексей Викторович Красавин²**

¹ Ковровская государственная технологическая академия; Россия, 601910, г. Ковров, ул. Маяковского 19;

*e-mail: v.v.krasavin@yandex.ru

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

*Статья поступила 28 декабря 2018 г. Поступила после доработки 20 июня 2019 г.
Принята к публикации 25 июня 2019 г.*

Металлы гексагональной группы (например, Be, Zr, Ti) находят широкое применение в атомной промышленности, ракетно- и авиационной (в элементах конструкций, работающих в экстремальных условиях). Перспективное направление повышения качества изделий из таких металлов — улучшение физических свойств материалов путем использования естественной анизотропии металлических монокристаллов. Представлены результаты исследования анизотропии и сравнительного анализа технических характеристик упругих свойств монокристаллов гексагональных металлов. На основе преобразований тензора коэффициентов упругой податливости в главных осях к новой произвольной системе координат с последующим использованием углов Эйлера получены в явном виде уравнения компонентов матрицы коэффициентов упругой податливости для произвольных кристаллографических направлений. Приведены аналитические выражения для технических характеристик упругих свойств (модулей Юнга и сдвига, коэффициента Пуассона) монокристаллов 10 металлов с гексагональной решеткой в произвольных кристаллографических направлениях. Установили, что характеристики имеют аксиальную симметрию относительно гексагональной оси. Суммы коэффициентов упругой податливости, определяющих модули сдвига, и коэффициентов Пуассона в двух взаимно перпендикулярных направлениях постоянны в любой кристаллографической плоскости монокристалла. Сравнительным анализом анизотропии упругих свойств монокристаллов исследуемой группы металлов выявлены ауксетические свойства у монокристаллов Zn и Be и области кристаллографических направлений одноосного растяжения, приводящего к ауксетическому эффекту. Ауксетический эффект у Zn фиксировали при растяжении в направлениях плоскости, перпендикулярной гексагональной оси монокристалла. Плоскости проявления ауксетического эффекта у монокристаллов Be перпендикулярны направлениям, составляющим угол 45° с гексагональной осью.

Ключевые слова: гексагональные монокристаллы; коэффициенты упругой податливости; модули упругости; ауксетические свойства.

STUDY OF THE ELASTIC PROPERTIES OF HEXAGONAL METAL SINGLE CRYSTALS

© **Victor V. Krasavin^{1*}, Alexey V. Krasavin²**

¹ Kovrov State Technological Academy; ul. Mayakovskogo 19, Kovrov, 601910, Russia; *e-mail: v.v.krasavin@yandex.ru

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

Received December 28, 2018. Revised June 20, 2019. Accepted June 25, 2019.

Hexagonal metals (e.g., Be, Zr, Ti) are widely used in the nuclear industry, space and aircraft engineering (in manufacturing of the structural elements operating under extreme conditions). A promising way to

improve the quality of products made of them is to improve the physical properties of materials using the natural anisotropy of metal single crystals. The results of studying anisotropy and a comparative analysis of the technical characteristics of the elastic properties of single crystals of hexagonal metals are presented. The equations of the elastic compliance matrix components are derived in the explicit form for arbitrary crystallographic direction proceeding from transformations of the elastic compliance tensor in the principal axes to a new arbitrary coordinate system with a subsequent use of Euler angles. Analytical expressions are presented for the technical characteristics of the elastic properties (shear and Young's moduli, Poisson's ratio) of the single crystals of 10 hcp metals for an arbitrary crystallographic direction. The axial symmetry of the characteristics about the hexagonal axis is revealed. The sums of the elastic compliance coefficients which determine the shear moduli and the Poisson's ratios in two mutually perpendicular directions are constant in any crystallographic plane of the single crystal. A comparative analysis of the anisotropy of the elastic properties of single crystals of the studied group of metals revealed auxetic properties of Zn and Be single crystals and the region of crystallographic directions of uniaxial tension, leading to an auxetic effect. The auxetic effect in Zn was observed under tension in the directions of the plane perpendicular to the hexagonal axis of the single crystal. The planes of the auxetic effect manifestation in Be single crystals are perpendicular to the directions making an angle of 45° with the hexagonal axis.

Keywords: hexagonal single crystals; elastic compliance tensor; Young's moduli; auxetic properties.

Введение

Перспективное направление повышения качества металлопродукции — улучшение физических свойств полуфабрикатов и изделий из металлов и сплавов путем использования естественной анизотропии металлических кристаллов.

Монокристаллическое состояние материала, получаемое методами направленной кристаллизации, необходимо использовать при изготовлении деталей для экстремальных условий (высоких температур, больших нагрузок, повышенных требований к жесткости). Это значительно улучшает физические свойства изделий. Так, при производстве лопаток авиационных ГТД из жаропрочных сплавов в виде монокристаллов с кубической решеткой рабочая температура изделий повышается на $50 - 60^\circ\text{C}$, прочностные характеристики по сравнению с другими технологиями улучшаются [1].

Металлы гексагональной группы (например, Be, Zr, Ti) находят широкое применение в атомной промышленности, ракетно- и авиационной,

поэтому необходимо детальное изучение анизотропии упругих свойств их монокристаллического состояния. Однако при исследовании упругих характеристик монокристаллов гексагональных металлов [2, 3], как правило, анализируют или отдельные монокристаллы, или их характеристики.

Цель работы — исследование упругих свойств группы гексагональных металлов с известными модулями упругости в главных осях монокристаллов.

Методика расчета

Исследовали поведение коэффициентов упругой податливости обобщенного закона Гука, а также технических характеристик упругих свойств (модули Юнга и сдвига, коэффициент Пуассона), включая ауксетический эффект, в зависимости от кристаллографических направлений в монокристаллах металлов с гексагональной решеткой. Использовали методику [4], включающую приведение матрицы коэффициентов упругой податливости в главных осях S_{ij} к новой системе отсчета $x'y'z'$ с дальнейшим использованием углов Эйлера для определения кристаллографических направлений. Направления главных осей в монокристаллах с гексагональной решеткой приведены на рис. 1.

Углы Эйлера: α — поворот вокруг z ; β — вокруг y' и γ — вокруг z' . Угол α — азимутальный, β — полярный угол сферической системы координат, в которой этими углами можно задать произвольное кристаллографическое направление z' . Угол γ определяет направление сдвига и коэффициент Пуассона в плоскости, перпендикулярной выбранному кристаллографическому направлению z' . Направление N — узловая ось углов Эйлера — всегда лежит в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси монокристалла.

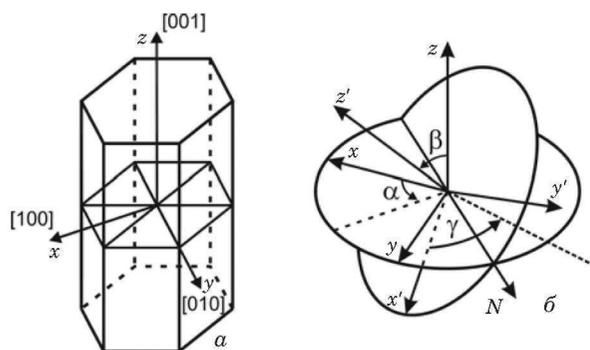


Рис. 1. Главные оси гексагональных монокристаллов (а) и углы Эйлера (б)

Fig. 1. Principal axes of hexagonal single crystals (a) and Euler angles (b)

В результате получили общие решения для коэффициентов упругой податливости, через которые определяли модули Юнга (в произвольном кристаллографическом направлении z') и сдвига (в плоскости, перпендикулярной z'), а также коэффициенты Пуассона (в той же плоскости). Модули упругости (C) в главных осях монокристаллов и коэффициенты упругой податливости (S) приведены в табл. 1 [5, 6].

Для определения зависимости коэффициентов упругой податливости от произвольных кристаллографических направлений монокристалла и известных значений S_{11} , S_{12} и S_{44} необходимо привести матрицу S_{ij} в главных осях кристалла, совпадающих с кристаллографическими направлениями [100], [010], [001], к новой системе отсчета $x'y'z'$, связав, например, ось z' с выбранным кристаллографическим направлением. Это можно сделать, используя правило преобразования тензоров к новым координатным осям:

$$S'_{ijkl} = \alpha_{ip}\alpha_{jq}\alpha_{kr}\alpha_{ls}S_{pqrs}, \quad (1)$$

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

Такое преобразование с последующим использованием углов Эйлера позволяет найти компоненты тензора S'_{ijkl} , необходимые для определения искомым характеристик упругости в произвольном кристаллографическом направлении. В дальнейшем трехмерный тензор четвертого ранга S'_{ijkl} свернут до шестимерного тензора второго ранга S'_{ik} по известным правилам.

Для компоненты S'_{33} матрицы коэффициентов упругой податливости, через которую выра-

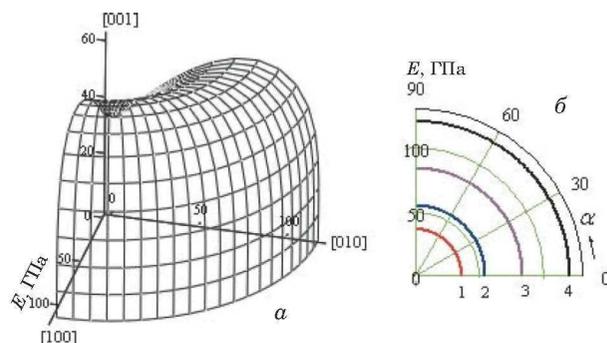


Рис. 2. Указательная поверхность (а) для Zn и модуль Юнга E (б) для углов $\beta = 0$ (1), $\pi/6$ (2), $\pi/4$ (3), $\pi/2$ (4)

Fig. 2. Indicative surface in Zn (a), and Young's modulus E (b) for angles $\beta = 0$ (1), $\pi/6$ (2), $\pi/4$ (3), $\pi/2$ (4)

жается модуль Юнга, после преобразований получаем:

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

где $S = S_{11} + S_{33} - 2S_{13} - S_{44}$, S_{11} , S_{33} , S_{13} , S_{44} — компоненты матрицы коэффициентов упругой податливости в главных осях.

Обсуждение результатов

Модуль Юнга, как следует из (2), не зависит от угла α и, следовательно, обладает цилиндрической симметрией относительно гексагональной оси монокристалла для любых углов β . Наглядное представление об анизотропии E дает указательная поверхность — геометрическое место точек конца вектора, указывающего выбранное кристаллографическое направление и по модулю равного E (рис. 2).

Анализ формы указательной поверхности показывает, что цилиндрическая симметрия сохра-

Таблица 1. Модули упругости (ГПа) и коэффициенты упругой податливости (ГПа⁻¹)

Table 1. Young's moduli (GPa) and compliance tensor components (GPa⁻¹)

Металл	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	$S_{11} \cdot 10^{-3}$	$S_{33} \cdot 10^{-3}$	$S_{44} \cdot 10^{-3}$	$S_{12} \cdot 10^{-3}$	$S_{13} \cdot 10^{-3}$
Be	292,3	336,4	163	25,7	14,0	3,46	2,98	6,15	-0,31	-0,13
Cd	121	51,3	18,5	48,1	44,2	12,0	35,0	54,0	-1,48	-9,27
Co	307	358	75,5	165	103	4,73	3,19	13,0	-2,31	-0,697
Hf	193	222	51,0	90,0	75,0	7,01	5,49	20,0	-2,70	-1,45
It	77,9	76,9	24,3	29,2	30,0	16,0	17,0	41,0	-4,29	-4,67
Mg	59,7	61,7	16,4	26,2	2,17	22,0	20,0	61,0	-7,85	-4,98
Re	613	683	162	270	203	2,12	1,70	6,17	-0,799	-0,398
Ti	162	181	47,7	92,0	69,0	9,63	6,97	21,0	-4,66	-1,88
Zn	161	61,0	38,3	34,2	50,1	8,37	28,0	26,0	0,485	-7,27
Zr	144	165	32,1	72,8	65,3	10,0	7,96	31,0	-3,99	-2,40

няется для всех рассматриваемых монокристаллов, однако по гексагональной оси поверхность может быть вогнутой (Be, Cd, Hf, Zn) или выпуклой (Co, Mg, Ti, Zr) в зависимости от отношения $E_{[001]}/E_{[100]}$ (табл. 2). Указательная поверхность у It — практически сфера.

При $\beta = 0$ (направление гексагональной оси [001]) $E_{[001]}^{-1} = S'_{33}(0) = S_{33}$, при $\beta = \pi/2$ (направление [100] и все другие, лежащие в плоскости узловой оси) $E_{[100]}^{-1} = S'_{33}(\pi/2) = S_{11}$.

Для компонентов S'_{jj} ($j = 4, 5$) матрицы коэффициентов упругой податливости, через которые выражаются модули сдвига в плоскости, перпендикулярной z' , получаем

$$S'_{jj}(\alpha, \beta, \gamma) = S_{44} + ((S_{66} - S_{44}) \sin^2 \gamma +$$

$$+ 4S \cos^2 \beta \cos^2 \gamma) \sin^2 \beta = S'_{jj}(\beta, \gamma), j = 5, 6, \quad (3)$$

где $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$, $S'_{jj}(\beta, 0) = S'_{55}$, $S'_{jj}(\beta, \pi/2) = S'_{44}$.

Из (3) следует, что коэффициент упругой податливости для любого выбранного направления не зависит от азимутального угла α . Следовательно, и модуль сдвига $G_{jj}(\beta, \gamma) = S'_{jj}(\beta, \gamma)^{-1}$ не будет зависеть от α . Это значит, что модули сдвига (как и модули Юнга) обладают цилиндрической симметрией относительно гексагональной оси кристалла.

На рис. 3 приведены модули сдвига $G(\beta, \gamma)$ для кристаллографических направлений Zn, а также полярные диаграммы поведения G в плоскостях, перпендикулярных выбранным направлениям с различными углами β .

Таблица 2. Упругие характеристики гексагональных монокристаллов для ряда направлений [HKL]

Table 2. The elastic characteristics of hexagonal single crystals in selected directions [HKL]

Металл	[HKL] оси z'	β	E , ГПа	G_{31} , ГПа	G_{32} , ГПа	ν_{31}	ν_{32}	$E_{[001]}/E_{[100]}$	G_{31}/G_{32}
Be	[001]	0	235	163	163	0,044	0,044	0,802	1,00
	[101]	$\pi/4$	324	149	146	-0,002	0,071		1,02
	[100]	$\pi/2$	289	163	133	0,038	0,090		1,23
Cd	[001]	0	28,2	18,5	18,5	0,261	0,261	0,345	1,00
	[101]	$\pi/4$	48,1	15,1	24,5	0,299	0,258		0,62
	[100]	$\pi/2$	81,7	18,5	36,5	0,758	0,121		0,51
Co	[001]	0	313	75,5	75,5	0,218	0,218	1,48	1,00
	[101]	$\pi/4$	202	107	73,2	0,339	0,304		1,47
	[100]	$\pi/2$	211	75,5	71,0	0,147	0,488		1,06
Hf	[001]	0	182	51,0	51,0	0,265	0,265	0,79	1,00
	[101]	$\pi/4$	137	64,9	51,2	0,343	0,285		0,32
	[100]	$\pi/2$	142	51,0	51,5	0,208	0,386		0,62
It	[001]	0	60,1	24,3	24,3	0,280	0,280	0,98	1,00
	[101]	$\pi/4$	61,8	23,7	24,3	0,272	0,277		0,98
	[100]	$\pi/2$	61,6	24,3	24,3	0,287	0,264		1,00
Mg	[001]	0	50,7	16,4	16,4	0,253	0,253	1,12	1,00
	[101]	$\pi/4$	43,1	19,4	16,6	0,315	0,277		1,17
	[100]	$\pi/2$	45,4	16,4	16,8	0,226	0,357		0,98
Re	[001]	0	590	162	162	0,230	0,230	1,25	1,00
	[101]	$\pi/4$	435	218	167	0,342	0,259		1,31
	[100]	$\pi/2$	473	162	172	0,184	0,379		0,94
Ti	[001]	0	143	47,7	47,7	0,272	0,272	1,39	1,00
	[101]	$\pi/4$	118	49,1	40,4	0,242	0,388		1,22
	[100]	$\pi/2$	104	47,7	35,0	0,197	0,484		1,36
Zn	[001]	0	35,3	38,3	38,3	0,257	0,257	0,294	1,00
	[101]	$\pi/4$	82,9	19,5	47,8	0,082	0,281		0,41
	[100]	$\pi/2$	120	38,3	63,4	0,869	-0,058		0,60
Zr	[001]	0	126	32,1	32,1	0,301	0,301	1,27	1,00
	[101]	$\pi/4$	90,2	43,9	33,8	0,404	0,288		1,30
	[100]	$\pi/2$	99,5	32,1	35,6	0,238	0,397		0,90

Видно, что в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси кристалла ($\beta = 0$), модуль сдвига изотропен, т. е. одинаков для любого кристаллографического направления этой плоскости, и равен $G_{[100]} = S_{44}^{-1}$.

Обозначив $S_{55}^{-1} = G_{31}$ (модуль сдвига по оси x' в плоскости, перпендикулярной z') и $S_{44}^{-1} = G_{32}$ (модуль сдвига по оси y' в плоскости, перпендикулярной z'), можно проанализировать поведение модуля сдвига для других углов β (см. табл. 2). Например, при $\alpha = 0$, $\beta = 90^\circ$ (направление $[100]$) ось x' занимает направление гексагональной оси кристалла. Тогда при $\gamma = 0$

$$G_{[001]} = (S'_{jj}(\pi/2, 0))^{-1} = G_{31} = S_{44}^{-1},$$

а при $\gamma = 90^\circ$ (направление $[010]$)

$$G_{[010]} = (S'_{jj}(\pi/2, \pi/2))^{-1} = G_{32} = S_{66}^{-1}.$$

Полученные результаты полностью соответствуют скорости распространения упругих волн в гексагональных кристаллах [7]. Как известно, скорость поперечных волн, распространяющихся вдоль гексагональной оси и поляризованных в плоскости, перпендикулярной этой оси, составляет $\rho V_{[100]}^2 = C_{44} = G_{[100]} = S_{44}^{-1}$, а скорость волн, распространяющихся вдоль $[100]$ и поляризованных по гексагональной оси кристалла и направлению $[010]$, —

$$\rho V_{[100]}^2 = C_{44} = G_{[001]} = S_{44}^{-1},$$

$$\rho V_{[100]}^2 = (C_{11} - C_{12})/2 = C_{66} = G_{[010]} = S_{66}^{-1}.$$

Данные по анизотропии модуля сдвига свидетельствуют, что цилиндрическая симметрия относительно гексагональной оси сохраняется для всех рассматриваемых монокристаллов. Для других кристаллографических направлений в плоскости, им перпендикулярной, G меняются от минимальных до максимальных значений при изменении угла γ . Степень анизотропии можно оценить отношением G_{31}/G_{32} , которое для всех направлений составляет $G(\beta, 0)/G(\beta, \pi/2)$ (см. табл. 2). Равенство этого отношения единице говорит о наличии изотропии модуля сдвига в плоскости, перпендикулярной этому направлению.

Из (3) также следует, что сумма коэффициентов упругой податливости для сдвига во взаимно перпендикулярных направлениях не зависит от угла γ и постоянна для любого выбранного направления z' , заданного углом β :

$$\begin{aligned} S'_{jj}(\beta, \gamma) + S'_{jj}(\beta, \gamma + \pi/2) = \\ = 2S_{44} + ((S_{66} - S_{44}) + 4S \cos^2\beta) \sin^2\beta = \text{const.} \end{aligned} \quad (4)$$

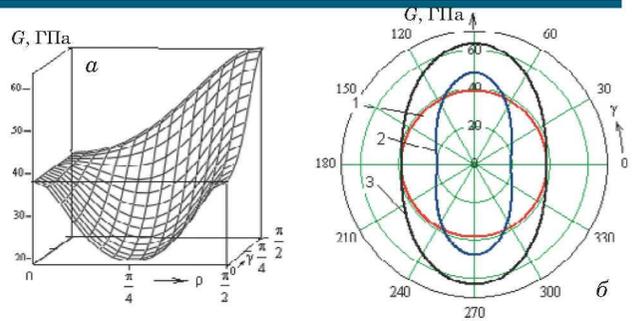


Рис. 3. Модуль сдвига $G(\beta, \gamma)$ для верхней полусферы монокристалла Zn (а) и зависимость $G(\gamma)$ в плоскостях, перпендикулярных направлениям с углами β , равными 0 (1), $\pi/4$ (2), $\pi/2$ (3)

Fig. 3. Directional dependence of shear modulus $G(\beta, \gamma)$ in Zn single crystal plotted for the top hemisphere (а), $G(\gamma)$ (b) in the planes perpendicular to the directions given by $\beta = 0$ (1), $\pi/4$ (2), $\pi/2$ (3)

Это означает, что угловая анизотропия сдвига в плоскости, перпендикулярной произвольно выбранному кристаллографическому направлению ($\beta = \text{const}$), такова, что сумма коэффициентов упругой податливости сдвигу в любых двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости сдвига постоянна:

$$G^{-1}(\beta, \gamma) + G^{-1}(\beta, \gamma + \pi/2) = \text{const.}$$

Учитывая, что модуль сдвига для кручения выражается через полусумму S'_{44} и S'_{55} , получаем

$$\begin{aligned} S'_{кр} = (S'_{44} + S'_{55})/2 = S_{44} + \\ + \left[\frac{1}{2}(S_{66} - S_{44}) + 2S \cos^2\beta \right] \sin^2\beta = G_{кр}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

В частности, модуль сдвига при кручении вокруг гексагональной оси ($\beta = 0$) $G_{кр} = S_{44}^{-1}$.

Коэффициент Пуассона в плоскости, перпендикулярной произвольно выбранному кристаллографическому направлению, определяется отношением коэффициентов упругой податливости:

$$\nu'_{3j}(\alpha, \beta, \gamma) = -S'_{3j}(\alpha, \beta, \gamma)/S'_{33}(\alpha, \beta), \quad j = 1, 2.$$

Из (2) находим модуль Юнга в выбранном кристаллографическом направлении. Для компонентов S'_{3j} ($j = 1, 2$) матрицы коэффициентов упругой податливости, через которые выражаются поперечное сужение при растяжении, а следовательно, и коэффициенты Пуассона для выбранного кристаллографического направления z' , в результате преобразований получаем

$$\begin{aligned} S'_{3j}(\alpha, \beta, \gamma) = S_{13} + ((S_{12} - S_{13})\sin^2\gamma + \\ + S \cos^2\gamma \cos^2\beta) \sin^2\beta = S'_{3j}(\beta, \gamma). \end{aligned} \quad (6)$$

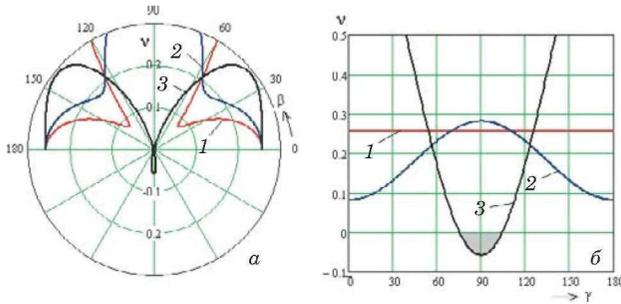


Рис. 4. Коэффициент Пуассона $\nu(\beta)$ (а) для Zn при углах $\gamma = 0$ (1), $\pi/4$ (2), $\pi/2$ (3) (направление растяжения определяется углом β) и зависимость $\nu(\gamma)$ (б) для углов $\beta = 0$ (1), $\pi/4$ (2), $\pi/2$ (3) (область ауксетического эффекта зачернена, $\gamma = 90 \pm 14,5^\circ$)

Fig. 4. Poisson's ratio $\nu(\beta)$ (a) in Zn at $\gamma = 0$ (1), $\pi/4$ (2), $\pi/2$ (3) (the stretch direction is defined by β) and the dependence $\nu(\gamma)$ (b) at $\beta = 0$ (1), $\pi/4$ (2), $\pi/2$ (3) (the region of the auxetic behavior is shown black, $\gamma = 90 \pm 14,5^\circ$)

Для коэффициента Пуассона —

$$\nu(\beta, \gamma) = -\frac{S'_{3j}(\beta, \gamma)}{S'_{33}(\beta)} = -\frac{S_{13} + ((S_{12} - S_{13})\sin^2 \gamma + S \cos^2 \gamma \cos^2 \beta)\sin^2 \beta}{S_{11} + ((S_{33} - S_{11}) - S \sin^2 \beta)\cos^2 \beta}, \quad (7)$$

где $\nu(\beta, 0) = \nu_{31}(\beta)$, $\nu(\beta, \pi/2) = \nu_{32}(\beta)$ — коэффициенты Пуассона по осям x' и y' в плоскости, перпендикулярной направлению z' .

Для всей рассматриваемой группы монокристаллов металлов установили, что коэффициент Пуассона в силу независимости от угла α обладает цилиндрической симметрией относительно гексагональной оси. В плоскости, перпендикулярной гексагональной оси, $\nu_{31} = \nu_{32} = -S_{13}/S_{33}$. Угловая анизотропия коэффициента Пуассона в плоскости, перпендикулярной произвольно выбранному кристаллографическому направлению ($\beta = \text{const}$), такова, что сумма коэффициентов в любых двух взаимно перпендикулярных направлениях в этой плоскости постоянна: $\nu(\beta, \gamma) + \nu(\beta, \gamma + \pi/2) = \text{const}$.

На рис. 4 приведена угловая анизотропия коэффициента Пуассона монокристалла Zn для ряда направлений одноосного растяжения.

Видно, что ауксетический эффект максимален при углах $\beta = \pi/2$ и $\gamma = \pi/2$. Это означает, что при растяжении по любому направлению в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси, наблюдается ауксетический эффект в направлении, лежащем в той же плоскости под углом 90° к направлению растяжения. Например, при растяжении по [100] ауксетический эффект присут-

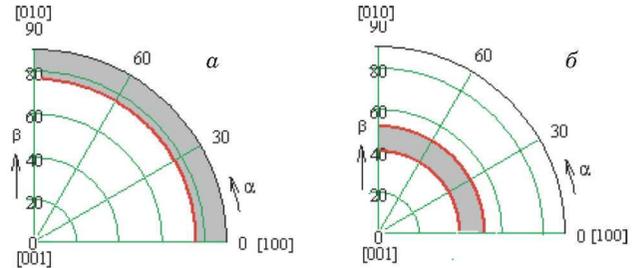


Рис. 5. Области кристаллографических направлений растяжения с ауксетическими свойствами (зачернены) в монокристаллах Zn (а) и Be (б)

Fig. 5. The areas of crystallographic directions of tension with auxetic properties (blackened) in Zn (a) and Be (b) single crystals

ствует в [010] и равен $\nu[100],[010] = -S_{12}/S_{11} = -0,058$.

Область кристаллографических направлений растяжения, вызывающих ауксетический эффект, находим из условия $S'_{3j}(\beta, \pi/2) = 0$. Для одного октанта верхней полусферы монокристаллов Zn и Be она представлена на рис. 5.

Ауксетический эффект в монокристалле Be незначителен. Его особенность состоит в том, что он наблюдается при растяжении по направлениям вблизи углов $\beta = 45 \pm 6^\circ$. Максимального значения эффект достигает при $\beta = \pi/4$ и $\gamma = 0$. Так, при растяжении в направлении [101] ауксетический эффект фиксируется в направлении $[10\bar{1}]$ и равен $-0,002$. В других монокристаллах исследуемой группы ауксетический эффект не обнаружен.

Заключение

Таким образом, на основе анализа модулей упругости с использованием полученных уравнений для компонентов матрицы коэффициентов упругой податливости монокристаллов гексагональных металлов выявлена цилиндрическая симметрия модулей Юнга и сдвига и коэффициента Пуассона относительно гексагональной оси для всех рассматриваемых образцов, исследована степень анизотропии модуля сдвига относительно осей, не совпадающих с гексагональной осью. Установлено, что суммы коэффициентов упругой податливости и Пуассона в двух взаимно перпендикулярных направлениях в любой кристаллографической плоскости монокристалла постоянны [$G_{31}^{-1} + G_{32}^{-1} = \text{const}$, $\nu(\beta, \gamma) + \nu(\beta, \gamma + \pi/2) = \text{const}$]. Определены области кристаллографических направлений растяжения, вызывающих ауксетический эффект, у монокристаллов Zn и Be.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство высокотемпературных литых лопаток авиационных ГТД / Под ред. С. И. Япыка. — М.: Машиностроение, 1995. — 256 с.
2. Гольдштейн Р. В., Городцов В. А., Лисовенко Д. С. Изменчивость коэффициента Пуассона для гексагональных кристаллов под давлением / Труды МАИ. 2016. Т. 87. С. 1 – 22.
3. Гольдштейн Р. В., Городцов В. А., Лисовенко Д. С. Об отрицательности коэффициента Пуассона для анизотропных материалов / Доклады РАН. 2009. Т. 429. № 5. С. 614 – 616.
4. Красавин В. В., Красавин А. В. Расчет характеристик сдвиговой упругости в кубических кристаллах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 2. С. 32 – 35.
5. Адамеску Р. А., Гельфед П. В., Митюшов Е. А. Анизотропия физических свойств металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 136 с.
6. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. — Киев: Наукова думка, 1982. — 286 с.
7. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. — М.: Мир, 1972. — 304 с.

REFERENCES

1. Manufacturing of high temperature molten vanes for jet turbo-shafts / S. I. Yatsyk, ed. — Moscow: Mashinostroenie, 1995. — 256 p. [in Russian].
2. Goldshtein R. V., Gorodtsov V. A., Lisovenko D. S. Variation of Poisson's ratio in hexagonal crystals under pressure / Trudy MAI. 2016. Vol. 87. P. 1 – 22 [in Russian].
3. Goldshtein R. V., Gorodtsov V. A., Lisovenko D. S. On the negativity of Poisson's ratio for anisotropic materials / Dokl. RAN. 2009. Vol. 429. N 5. P. 614 – 616 [in Russian].
4. Krasavin V. V., Krasavin A. V. Calculation of shear elasticity characteristics in cubic crystals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2004. Vol. 70. N 2. P. 32 – 35 [in Russian].
5. Adamesku R. A., Gelfed P. V., Mitushov E. A. Anisotropy of physical properties of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 136 p. [in Russian].
6. Frantsevich I. N., Voronov F. F., Bakuta S. A. Elastic constants and moduli of metals and non-metals. — Kiev: Naukova dumka, 1982. — 286 p. [in Russian].
7. Truell R., Elbaum H., Chik B. Ultrasonic methods in solid state physics. — Moscow: Mir, 1972. — 304 p. [Russian translation].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-35-41>

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ВЗАИМОДИФФУЗИИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

© Николай Николаевич Афонин^{1*}, Вера Алексеевна Логачева²

¹ Воронежский государственный педагогический университет; Россия, 394043, г. Воронеж, ул. Ленина 86; *e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

² Воронежский государственный университет; Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1.

*Статья поступила 20 ноября 2018 г. Поступила после доработки 18 апреля 2019 г.
Принята к публикации 23 апреля 2019 г.*

Синтез многослойных тонкопленочных функциональных покрытий предусматривает осаждение материалов и отжиг. При этом возможны процессы взаимодиффузии и фазообразования. Однако моделирование реакционной взаимодиффузии в таких системах, как металл — поликристаллический оксид с ограниченной растворимостью компонентов до последнего времени не осуществляли. Вместе с тем моделирование позволяет выбирать условия отжига (время и температуру), необходимые для включения металла в решетку оксида и его однородного распределения в ней. Представлена количественная модель взаимодействия в слоистой системе металл — поликристаллический оксид другого металла в условиях ограниченной растворимости на основе представлений о взаимной диффузии компонентов и объемных реакций образования сложных оксидов. Модель использовали при исследовании процесса модифицирования тонких пленок оксида титана переходными металлами. Приведены результаты численного анализа экспериментальных концентрационных распределений компонентов в тонкопленочных поликристаллических системах Co – TiO₂ и Fe – TiO₂, включая значения индивидуальных коэффициентов диффузии исследуемых металлов и титана в условиях вакуумного отжига. Модель хорошо описывает основные закономерности процесса (появление титана в пленке металла, глубокое проникновение Fe и Co в пленку оксида титана), а также позволяет объяснить образование сложных оксидов не путем послыного роста на границе раздела металл — оксид, а по всей толщине пленки TiO₂. Полученные данные анализа межфазного взаимодействия в слоистых системах, сопровождающегося реакционной взаимной диффузией, могут использоваться для прогнозирования эволюции фазового состава и управления технологическими процессами получения материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: моделирование; реакционная взаимодиффузия; эффект Киркендалла; межфазные границы; тонкие поликристаллические пленки; слоистая бинарная система металл — поликристаллический оксид; вакуумный отжиг.

MODELING OF THE REACTION INTERDIFFUSION IN THE POLYCRYSTALLINE SYSTEMS WITH LIMITED COMPONENT SOLUBILITY

© Nikolay N. Afonin^{1*}, Vera A. Logacheva²

¹ Voronezh State Pedagogical University, ul. Lenina 86, Voronezh, 394043, Russia; *e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

² Voronezh State University, Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394018, Russia.

Received November 20, 2018. Revised April 18, 2019. Accepted April 23, 2019.

Synthesis of multilayer thin-film functional coatings involves deposition of the materials and annealing that may be accompanied by the processes of mutual diffusion and phase formation. Controlled technological process of forming coatings with the given properties entails the necessity of forecasting the evolution of the phase composition. This in turn requires the development of algorithms and quantitative models of the processes. Reactive mutual diffusion in polycrystalline metal (oxide film systems with limited component solubility) has not been simulated before. The simulation allows selecting the annealing conditions (time and temperature) necessary for the inclusion and uniform distribution of metal in the oxide lattice. A quantitative model of the interaction in a multi-layer system metal — polycrystalline oxide of the other metal under conditions of limited solubility is developed. The model is based on the concepts of mutual diffusion of the components and the bulk reactions of the formation of complex oxides. The developed model was applied to the analysis of the process of modifying thin films of titanium oxide with transition metals. The model allowed us to perform a numerical analysis of the experimental concentrations of the component distributions in polycrystalline Co – TiO₂ and Fe – TiO₂ thin-film systems. The individual diffusion coefficients of the studied metals and titanium under conditions of vacuum annealing were determined. The model provides a good description of the basic systematic features of the process: the appearance of titanium in the metal film and deep penetration of Fe and Co into the film of titanium oxide. It also explains the fact that complex oxides are formed not by layer-by-layer growth at the metal-oxide interface, but throughout the entire thickness of TiO₂ film. The results of analysis of the processes of interfacial interaction in layered systems accompanied by the reaction mutual diffusion can be used to predict the evolution of the phase composition, as well as to control the technological processes of obtaining materials with the desired properties.

Keywords: modeling; reaction mutual diffusion; Kirkendall effect; interphase boundaries; thin polycrystalline films; layer polycrystalline metal-oxide binary system; vacuum annealing.

Введение

Образование металлических сплавов и твердых растворов с ковалентной связью на основе бинарных твердых растворов замещения происходит с участием взаимной (встречной) диффузии атомов. Если благодаря пластической деформации кристалла взаимодиффузия не сопровождается образованием диффузионных пор, то в области кристалла, обогащенной высокоподвижным компонентом, уменьшается общее число кристаллографических узлов. В результате эта область сокращается, а межфазная граница перемещается (эффект Киркендалла) [1].

В случае эффекта Киркендалла в бинарной системе с неограниченной растворимостью концентрационные распределения компонентов описываются решением краевой задачи для двух уравнений, содержащих один и тот же эффективный коэффициент взаимодиффузии [2]. Этот коэффициент взаимодиффузии — линейная комбинация индивидуальных коэффициентов диффузии компонентов — имеет одинаковое значение для диффундирующих атомов обоих видов и зависит от концентраций компонентов твердого раствора. При этом наряду с неограниченной растворимостью компонентов предполагаются неизменность мольного объема системы, связанного с изменением ее состава в результате воз-

можных химических превращений, и, как следствие, постоянство концентрации узлов по всему образцу, а также пренебрежение концентрациями вакансий и междузельных атомов по сравнению с полными концентрациями компонентов.

Разработанная с учетом зависимости коэффициента взаимной диффузии от значений парциальных мольных объемов компонентов модель используется при описании образования, роста пограничных интерметаллических фаз и перераспределения компонентов в диффузионной зоне бинарных металлических систем [3–9]. В дальнейшем ее развили на случай объемных реакций образования силицидов металла в процессе взаимодействия пленки силицидообразующего металла Ni с SiC [10]. Однако модель не позволяла удовлетворительно описать перераспределение компонентов внутри реакционной зоны большой протяженности, что, вероятно, связано с отсутствием учета изменения мольного объема системы в процессе силицидообразования [11–14].

Формирование систем металл — оксид с ограниченной растворимостью физическими методами (ионной имплантацией, магнетронным распылением, плазменной обработкой [15–17]) предусматривает использование осаждения и вакуумного отжига. В них при синтезе происходит

взаимодиффузия с химической реакцией в протяженной зоне.

Для прогнозирования эволюции фазового состава и управления технологическими процессами получения материалов с заданными свойствами необходимы модели, описывающие процессы межфазного взаимодействия при взаимной диффузии. Знание коэффициентов взаимодиффузии позволит выбрать условия обработки (время и температуру), обеспечивающие включение металла в решетку оксида и его однородное распределение в ней.

Цель работы — разработка количественной модели взаимодействия в слоистой системе металл — поликристаллический оксид другого металла в условиях ограниченной растворимости.

Описание модели

Рассматривали слоистую бинарную систему металл (Me^I) — поликристаллический оксид другого металла ($Me_x^{II}O_y$). Модифицирование оксида $Me_x^{II}O_y$ металлом Me^I осуществляли путем вакуумного отжига. В монокристаллическом состоянии оксид имеет малую растворимость металла Me^I , однако в случае поликристаллической структуры оксида растворимость Me^I выше вследствие его накопления в межзеренном пространстве и способности замещать Me^{II} в катионных позициях оксида.

Полагали, что проникновение Me^I внутрь кристаллитов $Me_x^{II}O_y$ отсутствует. Диффундируя по границам зерен, Me^I испытывает сегрегационный захват. Центрами захвата выступают координационно-ненасыщенные атомы Me^{II} , выходящие на поверхность зерен оксида. Атомы Me^I , мигрирующие в пленке $Me_x^{II}O_y$, иммобилизуются на границах зерен оксида как на ловушках, теряя свою подвижность. Эта стадия процесса, вероятно, носит характер физической сорбции (без химического взаимодействия).

На следующей стадии происходит замещение атомами Me^I атомов металла Me^{II} в оксиде с высвобождением свободного, способного к миграции Me^{II} . Атомы Me^I способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей оксида $Me_x^{II}O_y$ и замене их на связи $Me^I - O$ с восстановлением Me^{II} в элементарной форме:



где A, C — свободные Me^I и Me^{II} ; B — Me^{II} , содержащийся на межзеренных границах его оксида; D — Me^I , заместивший Me^{II} на межзеренных границах оксида $Me_x^{II}O_y$; k_1 — константа скорости реакции.

Захват Me^I на межзеренных границах $Me_x^{II}O_y$ будет происходить до тех пор, пока не перейдет

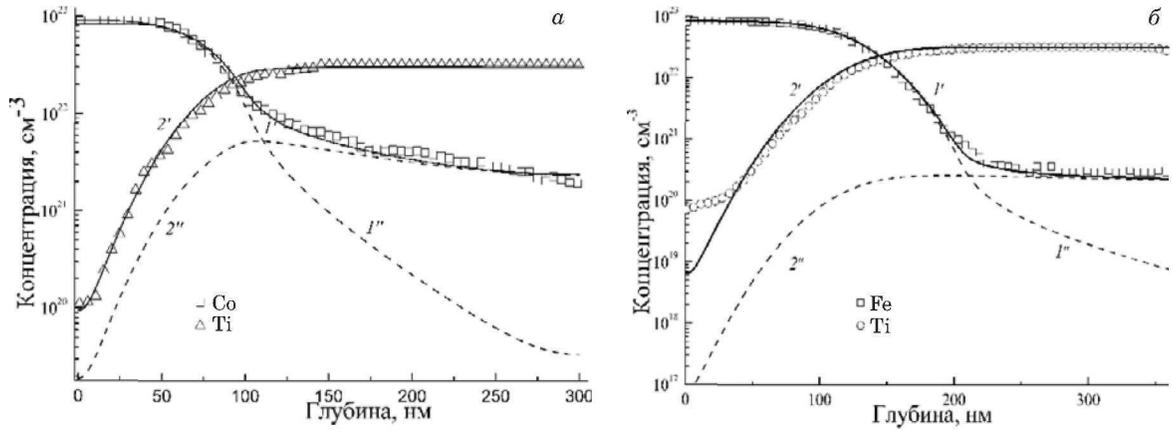
в свободную форму весь имеющийся на них Me^{II} . В глубь зерен оксида Me^I не проникает вследствие низкой растворимости, поэтому даже при высоких температурах и интенсивном процессе Me^I не может заместить весь находящийся в пленке оксида связанный с кислородом Me^{II} . Замещенные Me^I атомы Me^{II} частично диффундируют в слой металлического Me^I , растворяясь в нем без фазообразования. Оставшиеся в слое оксида Me^{II} вместе со вступившим в химическую связь с кислородом Me^I создают основу для образования на поверхности зерен $Me_x^{II}O_y$ сложных оксидов Me^I и Me^{II} .

В результате исходный слой $Me_x^{II}O_y$ становится гетерофазным, а образовавшиеся сложные оксиды оказываются распределенными внутри довольно протяженной реакционной зоны, соизмеримой с ним. Это свидетельствует о том, что процесс фазообразования зависит не от твердофазной реакции, а от диффузии подвижных компонентов — свободных Me^I и Me^{II} . Образование оксидов происходит в этом случае не путем послонного роста на границе раздела фаз, а по всей толщине слоя по границам зерен $Me_x^{II}O_y$.

Подвижные компоненты в реакции (1) — атомы свободных Me^I и Me^{II} (Me^{II} образовался в результате замещения его Me^I на поверхности зерен $Me_x^{II}O_y$). Если начало системы отсчета положить на внешней границе слоя Me^I , то при соотношении индивидуальных коэффициентов диффузии металлов $D_A \gg D_C$ и развитом процессе межфазная граница $Me^I - Me_x^{II}O_y$ переместится к поверхности слоистой системы вследствие эффекта Киркендалла [1]. При этом структурные фрагменты оксида Me^{II} , находящиеся внутри зерен и не вступающие в химическое взаимодействие с Me^I , будут сдвигаться к внешней границе системы (как инертные метки в опыте Смигельска и Киркендалла [1]).

Отсутствие учета возможных химических превращений и неизменность мольного объема системы, связанная с изменением ее состава, в данном случае обоснованы тем, что образование твердых растворов замещения на основе оксида Me^{II} происходит на границах зерен при наличии достаточного свободного объема. Кроме того, в твердофазной реакции участвуют только зернограницные атомы Me^{II} , составляющие незначительную долю от всего связанного с кислородом Me^{II} в $Me_x^{II}O_y$. Поэтому полагали, что в системе $Me^I - Me_x^{II}O_y$ диффузионное перемешивание Me^I, Me^{II} (в составе $Me_x^{II}O_y$) и восстановленного Me^{II} может быть описано с помощью эффективного коэффициента взаимодиффузии [2].

Уравнения задачи, описывающей взаимодиффузию в слоистой системе Me^I — поликристаллический $Me_x^{II}O_y$, учитывают реакцию на



Экспериментальные (\square , \triangle , \circ) и расчетные ($1'$, $2'$, $1''$, $2''$) кривые распределения по глубине пленочных систем Co – TiO₂ (а) и Fe – TiO₂ (б) полной и свободной части концентраций Co и Fe соответственно после магнетронного распыления металлов на оксид титана с последующим вакуумным отжигом ($T = 1073$ K, $t = 30$ мин)

Experimental (\square , \triangle , \circ) and calculated ($1'$, $2'$, $1''$, $2''$) curves of in-depth distributions of concentrations Co – TiO₂ (a) and Fe – TiO₂ (b) for total and free parts of the atoms Co and Fe after magnetron sputtering of metals onto TiO₂ with subsequent vacuum annealing at $T = 1073$ K for 30 min

границах зерен с помощью введения кинетических (реакционных) членов и имеют вид:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k_1 (C_B C_A), \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) - k_1 (C_B C_A), \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + k_1 (C_B C_A), \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) + k_1 (C_B C_A), \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_F}{\partial x} \right), \quad (6)$$

где t — время; x — глубина, отсчитываемая от внешней поверхности слоя Me^I; C_A , C_B , C_C , C_D , C_F — концентрации свободного Me^I, участвующего в реакции замещения, Me^{II} на межзеренных границах Me_x^{II}O_y, свободного Me^{II}, Me^I, заместившего Me^{II} на межзеренных границах Me_x^{II}O_y, и Me^{II}, входящего в состав стехиометрического оксида внутри зерен и не участвующего в реакции;

$$D^* = \frac{D_A(C_B + C_C) + D_C(C_A + C_D)}{C_t} \quad (7)$$

эффективный коэффициент взаимодиффузии (D_A и D_C — индивидуальные коэффициенты диффузии свободных подвижных Me^I и Me^{II}); $C_t = C_A + C_B + C_C + C_D$ — общая концентрация активных компонентов системы).

На границах слоистой системы Me^I – Me_x^{II}O_y полагали условие отражения:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{\partial C_C}{\partial x} = \frac{\partial C_D}{\partial x} = \frac{\partial C_F}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

при $x = 0$ и $x = L$.

Начальные условия для уравнений (2) – (6) при моделировании перераспределения компонентов в процессе вакуумного отжига принимали следующие:

$$C_A(x, 0) = N_{SA}, \quad C_B(x, 0) = C_F(x, 0) = 0 \quad \text{при } 0 \leq x \leq h; \quad (9)$$

$$C_A(x, 0) = 0, \quad C_B(x, 0) = rN_{SF},$$

$$C_F(x, 0) = (1 - r)N_{SF} \quad \text{при } h < x \leq L; \quad (10)$$

$$C_D(x, 0) = C_C(x, 0) = 0 \quad \text{при } 0 \leq x \leq L, \quad (11)$$

где h , L — толщины слоя Me^I и слоистой системы Me^I – Me_x^{II}O_y; N_{SA} — собственная концентрация атомов Me^I; N_{SF} — собственная концентрация Me^{II} в его оксиде; r — доля реакционно способных атомов Me^{II} в Me_x^{II}O_y.

Систему уравнений (2) – (6) с концентрационно зависимым эффективным коэффициентом взаимодиффузии (7) решали методом факторизации с использованием консервативных неявных разностных схем [18].

Определили следующие параметры модели: индивидуальные коэффициенты диффузии металлов D , константу скорости k_1 реакции (1) замещения атомов Me^{II} атомами Me^I на границах зерен Me_x^{II}O_y, долю r реакционно способных атомов Me^{II} в Me_x^{II}O_y.

Результаты и их обсуждение

С помощью разработанной модели исследовали процесс модифицирования тонких пленок оксида титана TiO_2 металлами. Отметим, что получение наноструктурированных пленок на основе TiO_2 с контролируемыми функциональными характеристиками — важнейшая практическая и научная задача. Так, легированный переходными металлами (Fe или Co) оксид титана может проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, сохраняя при этом в той или иной степени свойства незамещенного полупроводника [19 – 21]. Легирование приводит также к повышению фотокаталитической активности TiO_2 [22].

При анализе межфазного взаимодействия в двухслойных системах Fe – TiO_2 и Co – TiO_2 , содержащих тонкие (~100 нм) пленки Fe и Co, осажденные методом магнетронного распыления на поликристаллические пленки TiO_2 (~200 нм) в процессе вакуумного отжига [23, 24], установили, что диффузия кобальта и железа в поликристаллический оксид титана носит реакционный характер. Она сопровождается встречной диффузией титана и образованием фаз сложных оксидов (Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 , CoTi_2O_5 , CoTiO_3) не путем послойного роста на межфазной границе металл – оксид, а по всей толщине пленки TiO_2 на границе зерен.

Результаты численного моделирования распределения компонентов в системах Co – TiO_2 и Fe – TiO_2 представлены на рисунке.

Исходные концентрации компонентов в пленках до отжига, см^{-3} : $N_{\text{SA}} = 9,1 \cdot 10^{22}$ — для Co, $N_{\text{SA}} = 8,48 \cdot 10^{22}$ — для Fe и $N_{\text{SF}} = 3,2 \cdot 10^{22}$ — для титана в TiO_2 .

По экспериментальным (метод вторичной ионной масс-спектропии) концентрационным распределениям компонентов рассчитали параметры модели для температуры отжига 1073 К: $D_{\text{Co}} = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ti}} = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, $k_1 = 1,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{с}$, $r = 0,2$ — для Co – TiO_2 ; $D_{\text{Fe}} = 8,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ti}} = 3,0 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, $k_1 = 6,0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$, $r = 0,008$ — для Fe – TiO_2 . Полученные значения обеспечивают хорошее согласование экспериментальных данных с расчетными для полных концентраций Co(Fe) ($C_A + C_D$) и Ti ($C_B + C_C + C_F$) (см. рисунок).

Присутствие титана в пленке металла Co(Fe) — результат его замещения на границах зерен TiO_2 и миграции в свободном состоянии. Перегиб на экспериментальных концентрационных распределениях полного Co(Fe) обусловлен концентрационной зависимостью коэффициента взаимодиффузии и захватом свободного металла на межзеренных границах. Пологий участок кривой распределения Co(Fe) в оксиде титана отра-

жает постоянство концентрации реакционных центров по глубине пленки.

Глубокое проникновение металлов в пленку TiO_2 обусловлено малой скоростью реакции замещения титана на поверхности зерен рутила (возможно из-за высокой прочности связи Ti – O). Используя соотношение $k_1 = 4\pi R D_A$ оценивали радиус взаимодействия R . Он составил, см: $R \approx 4 \cdot 10^{-13}$ — для Co и $R \approx 6 \cdot 10^{-12}$ — для Fe. Это значительно меньше типичных значений $((0,1 - 1) \cdot 10^{-8} \text{ см})$ для лимитируемых диффузией твердотельных реакций.

При сходном качественном характере распределения компонентов в системах Co(Fe) – TiO_2 при вакуумном отжиге значения коэффициентов k_1 , r и индивидуальных коэффициентов диффузии кобальта и железа различны.

Различие в доле r реакционно способного Ti связано с растворимостью металлов в TiO_2 . Растворимость Co зависит от способа модифицирования и структуры оксида и варьируется от 2 до 10 % ат. [21, 25]. Растворимость Fe в монокристаллическом TiO_2 в структуре рутила не превышает 0,1 – 0,2 % ат. [26, 27]. Таким образом, соотношение растворимостей Co и Fe в TiO_2 соответствует определенным в рамках модели соотношениям значений доли r для этих металлов (доля r реакционно способного Ti больше в системе Co – TiO_2).

Существенное различие в величине k_1 , характеризующей скорость реакции, проявляется в количестве титана, обнаруженном в пленке металла. Так, количество Ti в пленке Fe значительно больше, чем в пленке Co в системе Co – TiO_2 (см. рисунок).

Заключение

Предложена количественная модель взаимодействия в двухслойной системе металл – оксид второго металла для случая реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов. Проведен численный анализ экспериментальных концентрационных распределений компонентов в тонкопленочных поликристаллических системах Co – TiO_2 и Fe – TiO_2 , определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии Co, Fe и титана в условиях вакуумного отжига. Модель может быть распространена на процессы образования структур вида ядро — оболочка [28, 29], а также на процессы окисления наноструктурированных металлов [30, 31], формирование которых сопровождается реакционной взаимодиффузией в условиях ограниченной растворимости компонентов. При этом образуется оболочка из наиболее подвижного компонента. В случае анализа подобных систем модель поз-

воляет определять толщину оболочки и оценивать температурно-временной режим их формирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass / *Trans. AIME*. 1947. Vol. 171. P. 130 – 142.
2. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary Metallic Systems / *Trans. AMIE*. 1948. Vol. 175. P. 184 – 190.
3. Sauer F., Freise V. Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung / *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1962. Vol. 66. N 4. P. 353 – 362. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660412>
4. Guy A. G. Reference planes for binary diffusion with variable molar volume / *Journal of Materials Science*. 1985. Vol. 20. P. 4317 – 4328. <https://doi.org/10.1007/bf00559320>.
5. Boettinger W. J., Guyer J. E., Campbell C. E., et al. Computation of the Kirkendall velocity and displacement fields in a one-dimensional binary diffusion couple with a moving interface / *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2007. Vol. 463. N 2088. P. 3347 – 3373. <https://doi.org/10.1098/rspa.2007.1904>.
6. Гуров К. П., Каргашкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 350 с.
7. Kulkarni N., Warmack R. J. Bruce, Radhakrishnan B., et al. Overview of SIMS-Based Experimental Studies of Tracer Diffusion in Solids and Application to Mg Self-Diffusion / *J. Phase Equilib. Diffusion*. 2014. Vol. 35. N 6. P. 762 – 778. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0344-4>.
8. Tsuji S. Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite media: Part I. On the determination of interdiffusion coefficients / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994. Vol. 25. N 4. P. 741 – 751. <https://doi.org/10.1007/bf02665451>.
9. Paul A., Kodentsov A., van Loo F. J. J. Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples / *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004. Vol. 95. N 10. P. 913 – 920.
10. Александров О. В., Козловский В. В. Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов / *ФТП*. 2009. Т. 43. № 7. С. 917 – 923.
11. Молохина Л. А., Роголин В. Е., Филин С. А. и др. Математическая модель роста фаз в двухкомпонентных многофазных системах при изотермическом отжиге / *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. № 9. С. 1468 – 1475.
12. Zheng J., Hu X., Ren Z., et al. Solid-state reaction studies in Al_2O_3 – TiO_2 system by diffusion couple method / *ISIJ International*. 2017. Vol. 57. N 10. P. 1762 – 1766. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2017-042>.
13. Ren Z. S., Hu X. J., Li S. Y., et al. Interdiffusion in the Fe_2O_3 – TiO_2 system / *Int. J. Miner. Metall. Mater*. 2013. Vol. 20. N 3. P. 273. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0723-6>.
14. Mangum J., Podowitz-Thomas S., Nikkel J., et al. Investigating Pb diffusion across buried interfaces in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films via time-of-flight secondary ion mass spectrometry depth profiling / *Surf. Interface Anal.* 2017. Vol. 49. N 116. P. 973 – 977. <https://doi.org/10.1002/sia.6255>.
15. Silva C., Costa A. R. G., da Silvac R., et al. Magnetic and electrical characterization of TiO_2 single crystals co-implanted with iron and cobalt / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. Vol. 364. P. 106 – 116 <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.022>.
16. Dholam R., Patel N., Adami M., et al. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO_2 composite thin films photocatalyst / *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. N 13. P. 5337 – 5346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.011>.
17. Sobczyk-Guzendaa A., Owczareka S., Szymanowska H., et al. Iron doped thin TiO_2 films synthesized with the RF PECVD method / *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. N 6. P. 7496 – 7500. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.071>.
18. Самарский А. А. Теория разностных схем. — М.: Наука, 1977. — 656 с.
19. Hu W., Hayashi K., Fukumura T., et al. Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ film / *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 106. N 22. P. 222403-1 – 222403-5. <https://doi.org/10.1063/1.4921847>.
20. Dai G., Liu S., Liang Y., et al. Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays / *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 264. P. 157 – 161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.160>.
21. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / *Science*. 2001. Vol. 291. P. 854 – 856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>.
22. Sooda S., Umar A., Mehta S., et al. Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds / *J. of Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 450. P. 213 – 223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
23. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Герасименко Ю. В. и др. Взаимодействие кобальта и титана с тонкими пленками их оксидов в процессе вакуумного отжига / *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15. № 3. С. 232 – 237.
24. Логачева В. А., Афонин Н. Н., Вахтель В. М. и др. Взаимодействие компонентов в двухслойной пленочной системе Fe – TiO_2 , полученной методом магнетронного распыления / *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. № 3. С. 345 – 355.
25. Chambers S., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., et al. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO_2 anatase / *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79. P. 3467 – 3469. <https://doi.org/10.1063/1.1420434>.
26. Cordishi D., Burriesci N., D'Alba F., et al. Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-ray, ESR, and Mössbauer methods / *J. Solid State Chem*. 1985. Vol. 56. P. 182 – 190. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90055-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90055-6).
27. Sasaki J., Peterson N., Hoshino K. Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_{2-x}) / *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. Vol. 46. N 11. P. 1267 – 1283. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90129-5).
28. Cyuan-You S., Hwan-Wen L., Hong-Yang L. Kirkendall porosity in barium titanate-strontium titanate diffusion couple / *Ceramics International*. 2009. Vol. 35. N 7. P. 2951 – 2958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.009>.
29. Wang X., Feng J., Bai Y., et al. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures / *Chem. Rev*. 2016. Vol. 116. P. 10983 – 11060. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>.
30. Klingera L., Rabkinab E. On the nucleation of pores during the nanoscale Kirkendall effect / *Materials Letters*. 2015. Vol. 161. P. 508 – 510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.004>.
31. Zhang D., Jin C., Li Z., et al. Oxidation behavior of cobalt nanoparticles studied by in situ environmental transmission electron microscopy / *Science Bulletin*. 2017. Vol. 62. N 11. P. 775 – 778. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.05.003>.

REFERENCES

1. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc Diffusion in alpha brass / *Trans. AIME*. 1947. Vol. 171. P. 130 – 142.
2. Darken L. S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary Metallic Systems / *Trans. AMIE*. 1948. Vol. 175. P. 184 – 190.
3. Sauer F., Freise V. Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung / *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1962. Vol. 66. N 4. P. 353 – 362. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19620660412>

4. **Guy A. G.** Reference planes for binary diffusion with variable molar volume / *Journal of Materials Science*. 1985. Vol. 20. P. 4317 – 4328. <https://doi.org/10.1007/bf00559320>.
5. **Boettinger W. J., Guyer J. E., Campbell C. E., et al.** Computation of the Kirkendall velocity and displacement fields in a one-dimensional binary diffusion couple with a moving interface / *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2007. Vol. 463. N 2088. P. 3347 – 3373. <https://doi.org/10.1098/rspa.2007.1904>.
6. **Gurov K. P., Kartashkin B. A., Ugaste Yu. E.** Interdiffusion in multiphase metallic systems. — Moscow: Nauka, 1981. — 350 p. [in Russian].
7. **Kulkarni N., Warmack R. J. Bruce, Radhakrishnan B., et al.** Overview of SIMS-Based Experimental Studies of Tracer Diffusion in Solids and Application to Mg Self-Diffusion / *J. Phase Equilib. Diffusion*. 2014. Vol. 35. N 6. P. 762 – 778. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0344-4>.
8. **Tsuji S.** Multiphase binary diffusion in infinite and semi-infinite media: Part I. On the determination of interdiffusion coefficients / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994. Vol. 25. N 4. P. 741 – 751. <https://doi.org/10.1007/bf02665451>.
9. **Paul A., Kodentsov A., van Loo F. J. J.** Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples / *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004. Vol. 95. N 10. P. 913 – 920.
10. **Aleksandrov O. V., Kozlovsky V. V.** Simulation of interaction between nickel and silicon carbide during the formation of ohmic contacts / *Semiconductors*. 2009. Vol. 43. N 7. P. 885 – 891. <https://doi.org/10.1134/S1063782609070100> [in Russian].
11. **Molokhina L. A., Rogalin V. E., Kaplunov I. A., et al.** Mathematical model for the growth of phases in binary multiphase systems upon isothermic annealing / *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. N 9. P. 1635 – 1641. <https://doi.org/10.1134/s0036024417090217>.
12. **Zheng J., Hu X., Ren Z., et al.** Solid-state reaction studies in $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system by diffusion couple method / *ISIJ International*. 2017. Vol. 57. N 10. P. 1762 – 1766. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2017-042>.
13. **Ren Z. S., Hu X. J., Li S. Y., et al.** Interdiffusion in the $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system / *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2013. Vol. 20. N 3. P. 273. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0723-6>.
14. **Mangum J., Podowitz-Thomas S., Nikkel J., et al.** Investigating Pb diffusion across buried interfaces in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films via time-of-flight secondary ion mass spectrometry depth profiling / *Surf. Interface Anal.* 2017. Vol. 49. N 116. P. 973 – 977. <https://doi.org/10.1002/sia.6255>.
15. **Silva C., Costa A. R. G., da Silvac R., et al.** Magnetic and electrical characterization of TiO_2 single crystals co-implanted with iron and cobalt / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. Vol. 364. P. 106 – 116. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.022>.
16. **Dholam R., Patel N., Adami M., et al.** Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO_2 composite thin films photocatalyst / *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. N 13. P. 5337 – 5346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.011>.
17. **Sobczyk-Guzendaa A., Owczareka S., Szymanowska H., et al.** Iron doped thin TiO_2 films synthesized with the RF PECVD method / *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. N 6. P. 7496 – 7500. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.071>.
18. **Samarsky A. A.** Theory of differential schemes. — Moscow: Nauka, 1977. — 656 p. [in Russian].
19. **Hu W., Hayashi K., Fukumura T., et al.** Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ film / *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 106. N 22. P. 222403-1 – 222403-5. <https://doi.org/10.1063/1.4921847>.
20. **Dai G., Liu S., Liang Y., et al.** Synthesis and enhanced photoelectrocatalytic activity of p-n junction $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanotube arrays / *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 264. P. 157 – 161. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.160>.
21. **Matsumoto Y., Murakam M., Shono T., et al.** Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / *Science*. 2001. Vol. 291. P. 854 – 856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>.
22. **Sooda S., Umar A., Mehta S., et al.** Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticulate photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds / *J. of Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 450. P. 213 – 223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.018>.
23. **Afonin N. N., Logacheva V. A., Gerasimenko Yu. V., et al.** Interaction of cobalt and titanium with a thin films of their oxides during vacuum annealing / *Condensed matter and interphases*. 2013. Vol. 15. N 3. P. 232 – 237 [in Russian].
24. **Logacheva V. A., Afonin N. N., Vakhtel V. M., et al.** Interaction of components in bilayer film system Fe – TiO_2 , obtained by magnetron sputtering / *Condensed matter and interphases*. 2016. Vol. 18. N 3. P. 345 – 355 [in Russian].
25. **Chambers S., Thevuthasan S., Farrow R. F. C., et al.** Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO_2 anatase / *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79. P. 3467 – 3469. <https://doi.org/10.1063/1.1420434>.
26. **Cordishi D., Burriesci N., D'Alba F., et al.** Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-ray, ESR, and Mössbauer methods / *J. Solid State Chem.* 1985. Vol. 56. P. 182 – 190. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90055-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90055-6).
27. **Sasaki J., Peterson N., Hoshino K.** Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_{2-x}) / *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. Vol. 46. N 11. P. 1267 – 1283. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90129-5).
28. **Cyuan-You S., Hwan-Wen L., Hong-Yang L.** Kirkendall porosity in barium titanate-strontium titanate diffusion couple / *Ceramics International*. 2009. Vol. 35. N 7. P. 2951 – 2958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.009>.
29. **Wang X., Feng J., Bai Y., et al.** Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures / *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 10983 – 11060. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>.
30. **Klingera L., Rabkinab E.** On the nucleation of pores during the nanoscale Kirkendall effect / *Materials Letters*. 2015. Vol. 161. P. 508 – 510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.004>.
31. **Zhang D., Jin C., Li Z., et al.** Oxidation behavior of cobalt nanoparticles studied by in situ environmental transmission electron microscopy / *Science Bulletin*. 2017. Vol. 62. N 11. P. 775 – 778. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.05.003>.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-42-45>

ОЦЕНКА СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НАНОКОМПОЗИТОВ

© Луиза Бремовна Атлуханова¹, Георгий Владимирович Козлов², Игорь Викторович Долбин^{2*}

¹ Дагестанский государственный медицинский университет; Россия, 367000, г. Махачкала, пл. Ленина 1.

² Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова; Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского 173; e-mail: i_dolbin@mail.ru

Статья поступила 13 марта 2019 г. Поступила после доработки 18 июля 2019 г. Принята к публикации 24 июля 2019 г.

Известно, что из-за высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости углеродные нанотрубки образуют кольцеобразные структуры (фрактальные объекты) в полимерной матрице нанокompозитов. Для количественной характеристики структуры нанонаполнителя (углеродных нанотрубок) в полимерной матрице использована фрактальная размерность, для расчета которой предложены две методики, основанные на моделях необратимой агрегации и фрактального анализа. Полученные с применением обоих подходов результаты хорошо согласуются (в пределах 6 %) между собой. Установлено, что формирование кольцеобразных структур происходит по механизму кластер-кластер (объединением мелких формирований в более крупные, а не отдельных нанотрубок). Кроме того, метод фрактального анализа учитывает влияние полимерной матрицы на структуру кольцеобразных формирований и, следовательно, свойства полимерных нанокompозитов. Корректность использованных методик проверяли с помощью перколяционной модели усиления, показавшей хорошее соответствие теории и эксперимента при применении фрактальных размерностей, определенных обоими способами. Это означает, что при фиксированном содержании нанонаполнителя свойства нанокompозитов определяются только структурой нанонаполнителя. Иначе говоря, существенное изменение свойств (для степени усиления более чем на порядок) возможно даже при малом содержании нанонаполнителя, которое реализуется только вариацией его структуры. При этом вариация структуры может быть достигнута методами обработки нанонаполнителя (использованием ультразвука, функционализации, построением особых типов каркаса нанонаполнителя и др.).

Ключевые слова: нанокompозит; углеродные нанотрубки; структура; фрактальная размерность; межфазная адгезия; степень усиления; кольцеобразные формирования.

EVALUATION OF THE STRUCTURAL STATE OF CARBON NANOTUBES IN THE POLYMER MATRIX OF NANOCOMPOSITES

© Luiza B. Atlukhanova¹, Georgii V. Kozlov², Igor V. Dolbin^{2*}

¹ Dagestan State Medical University; pl. Lenina 1, Makhachkala, 367000, Russia.

² Berbekov Kabardino-Balkarian State University; ul. Chernyshevskogo 173, Nalchik, 360004, Russia; e-mail: i_dolbin@mail.ru

Received March 13, 2019. Revised July 18, 2019. Accepted July 24, 2019.

By virtue of high degree of anisotropy and small transverse stiffness, carbon nanotubes are known to form ring-shaped annular structures (fractal objects) in the polymer matrix of nanocomposites. We used the fractal dimension for quantitative and physically strict characterization of the nanofiller structure (carbon nanotubes) in the polymer matrix of nanocomposites. Two methods of calculation based on the models of irreversible aggregation and fractal analysis are proposed. The results obtained using both approaches match each other within 6%. It has been shown that formation of the annular structures occurs according to the cluster-cluster mechanism (i.e., by combining small formations into larger ones, rather than individual nanotubes). Moreover, the method of fractal analysis takes into account the effect of the polymer matrix on the structure of ring-shaped formations and, hence, on the properties of polymer nanocomposites. The correctness of the methods thus used was proved using the percolation model, which showed good agreement between the theory and experiment when using fractal dimensions determined by both methods. This means that for a fixed nanofiller content, the properties of nanocomposites are determined only by the nanofiller structure. In other words, a significant change in the properties (for the degree of reinforcement more than by an order of magnitude) is possible even at a low content of a nanofiller, which is

realized only through change in the nanofiller structure using various methods of nanofiller treatment (ultrasound, functionalization, construction of special types of nanofiller frame, etc.).

Keywords: nanocomposite; carbon nanotubes; structure; fractal dimension; interfacial adhesion; reinforcement degree; ring-shaped annular structures.

Введение

Известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) в полимерной матрице нанокомпозитов образуют кольцеобразные формирования — структурный аналог макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей [1]. Размерность этих формирований — фрактальных объектов — варьируется в достаточно широких пределах ($D_f = 1,57 - 2,93$) [1]. Фрактальная размерность — структурная характеристика, поскольку она описывает пространственное распределение элементов объекта [2]. Свойства полимерных нанокомпозитов контролируются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице [3]. Очевидно, что без характеристики его структуры невозможно получить количественные соотношения структура — свойства для данных материалов.

Цель работы — разработка метода количественной оценки структурного состояния нанонаполнителя в полимерной матрице и учет его влияния на свойства нанокомпозитов [4].

Материалы и методика

В качестве нанонаполнителя использовали однослойные УНТ, обработанные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН). УНТ-СООН обладают специфическими окончаниями для химической функционализации: они содержат 3–4 % карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Другие необходимые реагенты применяли в состоянии поставки [4].

Нанокомпозиты на основе полиамида-6 (ПА-6) с полимеризацией *in situ* получали следующим образом. УНТ и капролактамы загружали в колбу. Смесь обрабатывали ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 ч для получения однородной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну, к суспензии добавляли 6-аминокапроидную кислоту. Суспензию нагревали в течение 6 ч при 523 К и механическом перемешивании в атмосфере азота. Полученную смесь выливали в воду. Выпадающий осадок (жесткий полимерный наноматериал) разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение 1 ч для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [4].

Волокна нанокомпозитов ПА-6/УНТ получали экструзией нагретого до 523 К в атмосфере

азота материала через отверстие диаметром 0,4 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение проводили с использованием образцов волокон диаметром ~ 1 и длиной ~ 40 мм на приборе УТМ (модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [4].

Обсуждение результатов

Фрактальную размерность D_f агрегатов (кольцеобразных формирований) УНТ определяли двумя способами.

Первый предполагал, что агрегаты образуются по механизму необратимой агрегации. Тогда D_f можно найти с помощью следующего уравнения [5]:

$$R_{\text{УНТ}} = 3,4\varphi_{\text{н}}^{-1/(d-D_f)}, \quad (1)$$

где $R_{\text{УНТ}}$ и $\varphi_{\text{н}}$ — радиус и объемное содержание кольцеобразных формирований УНТ; d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

$R_{\text{УНТ}}$ находили из уравнения [6]

$$b_{\alpha} = 56(R_{\text{УНТ}}^2 - 0,022), \quad (2)$$

где b_{α} — безразмерный параметр, который характеризует уровень межфазной адгезии в нанокомпозите и определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$E_{\text{н}}/E_{\text{м}} = 1 + 11(c\varphi_{\text{н}}b_{\alpha})^{1,7}, \quad (3)$$

где $E_{\text{н}}$ и $E_{\text{м}}$ — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера (отношение $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ принято называть степенью усиления нанокомпозита); c — константа, равная 2,82 для УНТ [7].

При таком методе расчета величину $R_{\text{УНТ}}$ получаем в микрометрах.

Объемное содержание нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}}$ определяли по формуле [7]

$$\varphi_{\text{н}} = W_{\text{н}}/\rho_{\text{н}}, \quad (4)$$

где $W_{\text{н}}$ — массовое содержание нанонаполните-

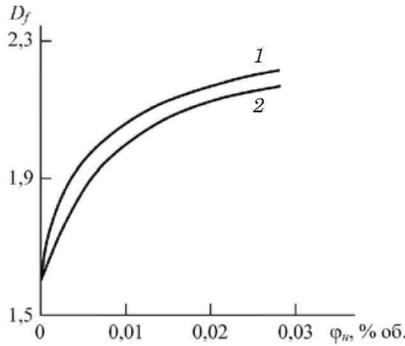


Рис. 1. Зависимости полученной по уравнениям (1) (1) и (6) (2) фрактальной размерности D_f кольцеобразных формирований УНТ от их объемного содержания φ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ

Fig. 1. Dependence of the fractal dimension D_f of the ring-shaped formations of carbon nanotubes on their volume content φ_n for nanocomposites PA-6/CNT

ля; ρ_n — его плотность, определяемая для наночастиц как [7]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \quad (5)$$

где D_c — диаметр наночастицы (для исследуемых УНТ $D_c = 50$ нм [4]).

Полученные по уравнению (1) значения D_f менялись в пределах 1,78 – 2,17 для диапазона $\varphi_n = 0,0063 - 0,0215$, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [1].

Второй способ определения D_f следует из постулата, что структура полимерной матрицы нанокompозита формируется в результате взаимодействия структур матричного полимера и УНТ. Это можно записать следующим образом [8]:

$$D_f^M = \frac{d(2D_f - D_f^n)}{d + 2(D_f - D_f^n)}, \quad (6)$$

где D_f^M и D_f^n — фрактальные размерности макромолекулярного клубка полимерной матрицы и матричного полимера.

Размерности D_f^M (D_f^n) в случае линейных полимеров находили по формуле [9]

$$D_f^M (D_f^n) = \frac{d_f^M (d_f^n)}{1,5}, \quad (7)$$

где d_f^M и d_f^n — фрактальные размерности структуры полимерной матрицы нанокompозита и матричного полимера.

Для определения значений d_f^M и d_f^n (обозначим их общим символом d_f) использовали уравнение [9]

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (8)$$

где ν — коэффициент Пуассона, определяемый

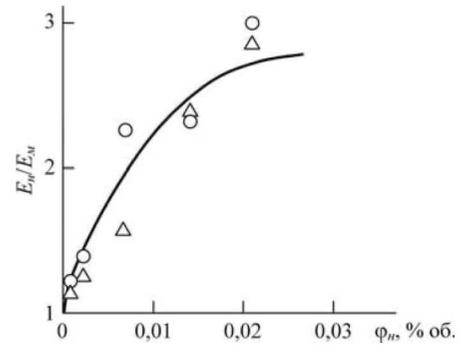


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная кривая) и расчетные зависимости степени усиления E_n/E_m , полученные при определении D_f по формулам (1) (O) и (6) (Δ), от объемного содержания нанонаполнителя φ_n

Fig. 2. Dependences of the reinforcement degree E_n/E_m on the nanofiller volume content φ_n calculated upon D_f determination by formulas (1) (O) and (6) (Δ); solid line — experimental data

по результатам механических испытаний с помощью соотношения [9]

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (9)$$

где σ_T и E — предел текучести и модуль упругости полимерного материала.

Значения D_f , полученные по уравнению (6), менялись в пределах 1,70 – 2,14.

На рис. 1 приведены зависимости рассчитанных обоими способами величин D_f от φ_n . Видно, что данные обоих методов расчета близки (среднее расхождение — менее 6 %).

Важность структурной характеристики УНТ в полимерной матрице заключается в том, что в конечном итоге структура нанонаполнителя определяет свойства нанокompозитов [3]. Для количественной ее оценки использовали перколяционную модель усиления полимерных нанокompозитов [10, 11], основное уравнение которой

$$E_n/E_m = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (10)$$

где a — критический перколяционный индекс, связанный с D_f следующим уравнением [12]:

$$a = 1,60 - 0,27D_f^2. \quad (11)$$

На рис. 2 приведены экспериментальная и расчетные зависимости E_n/E_m от φ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ (размерности D_f рассчитывали обоими способами).

Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой (среднее расхождение — ~11 %).

Уравнения (10) и (11) (в отличие от традиционных подходов [13, 14]) предполагают, что сте-

пень усиления нанокomпозитов полимер/УНТ при фиксированном содержании нанонаполнителя определяется только его структурой, а не исходными характеристиками (модулем упругости, степенью анизотропии и др.). Так, при $\varphi_n = 0,02$ изменение D_f от 1,5 до 2,5 приводит к вариации индекса a от 0,99 до $-0,088$ и, соответственно, росту E_n/E_m с 1,3 до 16,5, т.е. более чем в 13 раз.

Заключение

Таким образом, представлены два способа определения фрактальной размерности агрегатов (кольцеобразных формирований) УНТ в полимерной матрице нанокomпозита, которые дали близкие результаты. Структура агрегатов, характеризующая их фрактальной размерностью, полностью определяет свойства исследуемых нанокomпозитов ПА-6/УНТ при фиксированном содержании нанонаполнителя. С практической точки зрения важно уметь целенаправленно менять структуру агрегатов, что позволит получать необходимые свойства нанокomпозитов при небольшом и фиксированном содержании нанонаполнителя.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? / *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. N 24. P. 8501 – 8517.
2. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. — Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. — 316 p.
3. Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., et al. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials / *Soft Mater*. 2008. Vol. 4. N 10. P. 2071 – 2079.
4. Gao J., Itkis M. E., Wu A., et al. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber / *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. N 11. P. 3847 – 3854.
5. Mikitaev A. K., Kozlov G. V. Dependence of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes nanocomposites on the nanofiller dimension / *Dokl. RAN. Ser. Fiz.* 2015. Vol. 60. N 5. P. 203 – 206.
6. Yanovsky Yu. G., Kozlov G. V., Zhirikova Z. M., et al. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media / *Int. J. Nanomechanics Sci. Techn.* 2012. Vol. 3. N 2. P. 99 – 124.
7. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. — New York: Nova Science Publishers, 2008. — 319 p.
8. Hentschel H. G. E., Deutch J. M. Flory — type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregation / *Phys. Rev. A*. 1984. Vol. 29. N 3. P. 1609 – 1611.
9. Kozlov G. V., Yanovsky Yu. G. *Fractal Mechanics of Polymers*. — Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2015. — 370 p.
10. Mikitaev A. K., Kozlov G. V. Description of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotube nanocomposites in the framework of percolation models / *Physics of the Solid State*. 2015. Vol. 57. N 5. P. 974 – 977.
11. Mikitaev A. K., Kozlov G. V. Simulation of carbon nanotubes as macromolecular coils in nanocomposites with glassy polymer matrix / *Glass Physics and Chemistry*. 2016. Vol. 42. N 2. P. 177 – 181.
12. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Fractal model of the nanofiller structure affecting the degree of reinforcement of polyurethane-carbon nanotube nanocomposites / *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2018. Vol. 59. N 3. P. 508 – 510.
13. Moniruzzaman M., Winey K. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. N 16. P. 5194 – 5205.
14. Supova M., Martynkova G., Barabaszova K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review / *Sci. Adv. Mater.* 2011. Vol. 3. N 1. P. 1 – 25.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-46-51>

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛА НА ОСНОВЕ ТЕКСТУРНЫХ ДАННЫХ

© Андрей Викторович Степаненко

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19; e-mail: avstep@mail.ru

*Статья поступила 16 января 2019 г. Поступила после доработки 20 июня 2019 г.
Принята к публикации 25 июня 2019 г.*

Представлены результаты исследования взаимосвязи кристаллографической текстуры поликристаллических материалов и анизотропии их физико-механических свойств. Приведен обзор методов расчета анизотропных свойств поликристаллов на основе данных, полученных рентгеновскими методами прямых и обратных полюсных фигур. Расчетные методы, основанные на применении функции распределения ориентировок кристаллитов, требуют использования больших объемов экспериментальных данных, поэтому они не пригодны для экспресс-оценки уровня анизотропии физических свойств образцов при их термомеханической обработке. Предложена методика для определения анизотропных свойств, использующая «ориентационные факторы». С помощью экспериментальных данных рентгенографического анализа (метод обратных полюсных фигур) получены выражения для расчета абсолютного и относительного отклонений физического параметра текстурированного поликристалла от его значения в изотропном состоянии. Оценены вклады отдельных кристаллографических ориентировок в формирование анизотропии свойств образца. Исследована динамика количественных изменений анизотропных свойств поликристалла в процессе текстуробразования. Для анализа источника наиболее быстрых изменений анизотропии свойств использовали коэффициенты матрицы «отклика», расчет которых не зависит от результатов конкретных дифрактометрических измерений, а является общим для всех металлов с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) — решеткой. Расчет анизотропии коэффициента теплопроводности, удельной электропроводности и температуропроводности выполняли для образцов деформированного иттрия, прошедших холодную прокатку со степенью обжатия $\varepsilon = 25\%$. Установили, что конечные физические свойства поликристалла с ГПУ-структурой в значительной степени определяются пирамидальными кристаллографическими ориентировками $\{10\bar{1}5\}$, $\{11\bar{2}4\}$.

Ключевые слова: поликристаллы, текстура; анизотропия; структура; деформация; редкоземельные металлы; рентгеновский анализ; дифракция.

STUDY OF THE ANISOTROPY OF THE POLYCRYSTAL PROPERTIES BASED ON TEXTURE DATA

© Andrej V. Stepanenko

Yeltsin Ural Federal University; ul. Mira 19, Yekaterinburg, 620002, Russia; e-mail: avstep@mail.ru

Received January 16, 2019. Revised June 20, 2019. Accepted June 25, 2019.

The results of studying correlation between the crystallographic texture of polycrystalline materials and anisotropy of their physical and mechanical properties are considered. The methods for calculating the anisotropic properties of polycrystals based on the data obtained by X-ray methods of direct and inverse pole figures are reviewed. Calculation methods based on the use of the distribution function of crystallite orientations require the use of a large amount of experimental data and, hence, they are not suitable for express estimation of the anisotropy level of the physical properties of samples upon their thermomechanical processing. A method for rapid estimation of the anisotropic properties of the sample based on the use of Δ_i (“orientation factors”) in the calculations, is proposed. Experimental data of X-ray analysis (method of inverse pole figures) are used to calculate the absolute and relative deviations of the physical parameter of textured polycrystal from the same value in the isotropic sample. The contributions of individual crystallographic orientations to the formation of the anisotropy of the properties of the sample are estimated. The dynamics of quantitative changes in the anisotropic properties of a polycrystal in the process of texture formation is studied. To analyze the source of the most rapid changes in the anisotropy of properties, we used the coefficients of the “response” matrix, the calculation of which does not depend on the results of specific diffractometric measurements, but is common for all metals with a hexagonal close-packed (hcp) lattice. The anisotropy of the coefficient of thermal conductivity, electrical conductivity, and thermal diffusivity was calculated for the samples of deformed yttrium which underwent cold

rolling with a reduction ratio of $\varepsilon = 25\%$. It is shown that the final physical properties of the hcp polycrystal are largely determined by the pyramidal crystallographic orientations $\{10\bar{1}5\}$, $\{11\bar{2}4\}$. The results of the study form a basis for analysis of the anisotropy of the physical properties of hcp-metal samples upon thermomechanical processing.

Keywords: polycrystal; texture; anisotropy; structure; deformation; rare-earth metals; X-ray analysis; diffraction.

Введение

Физические свойства поликристаллических материалов во многом определяются их кристаллографической текстурой [1 – 3]. Среди факторов, определяющих уровень анизотропии физико-механических свойств металлических материалов, можно выделить анизотропные свойства отдельного монокристалла, функциональное распределение кристаллитов по ориентировкам, степень рассеяния текстурных компонент, сформированных при термомеханической обработке [4 – 9].

Существуют различные методики расчета физико-механических параметров поликристаллов на основе экспериментальных данных об их текстуре. Методы, основанные на использовании функции распределения ориентировок кристаллитов (ФРО), предполагают значительный объем вычислений с применением аппроксимации данных и расчета средних (интегральных) текстурных параметров. Зная ФРО, можно определить анизотропию упругих, пластических, прочностных и магнитных характеристик текстурированных поликристаллов [10 – 15]. Однако ее расчеты (с помощью гармонического метода) на основе измерений полюсных фигур, сопряженные с известными трудностями [16, 17], не получили широкого распространения на практике.

Анизотропные свойства поликристаллов можно также описать с помощью подхода, основанного на методах статистического материаловедения, учитывающих сформированную текстуру материала [18 – 20]. Но и он требует существенного временного ресурса для вычислений.

Таким образом, подобные методы мезомеханики не пригодны для экспресс-оценки анизотропных параметров поликристаллов.

Цель работы — разработка методики оценки отклонения анизотропных физических параметров поликристалла от параметров бестекстурного эталона и определения вклада различных кристаллографических ориентировок в формирование анизотропии образца при его термомеханической обработке.

Методика расчета анизотропии физических свойств поликристаллов

Предлагаемая методика, основанная на использовании текстурных параметров [3], поз-

воляет рассчитывать анизотропные характеристики металлов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ-структуру), оценивать абсолютное и относительное отклонения величины физического параметра текстурированного поликристалла от значения в изотропном образце, а также определять вклад кристаллографических ориентировок в анизотропию физических свойств. Кроме того, она дает возможность исследовать динамику количественных изменений анизотропных параметров в процессе текстурообразования. В расчетах использовали данные дифрактометрических измерений по методу обратных полюсных фигур (ОПФ) [21].

Анизотропные физические параметры монокристаллов (в случае гексагональной структуры) описываются величинами тензоров второго ранга. При этом имеются только две независимые величины, задающие тензор. Поэтому выражение, связывающее величину некоторого физического параметра поликристалла (S_i), измеренного в i -м направлении, можно выразить через текстурный параметр (Δ_i) и монокристаллические константы:

$$S_i = S_{\perp}^M + (S_{\parallel}^M - S_{\perp}^M)\Delta_i, \quad (1)$$

где S_{\perp}^M , S_{\parallel}^M — значения физической величины, полученные при измерении в направлении, перпендикулярном гексагональной оси монокристалла, и вдоль нее.

Текстурный параметр — усредненная безразмерная величина, зависящая от элементов матрицы поворота отдельных кристаллитов относительно осей, связанных с поликристаллическим образцом [3]:

$$\Delta_i = \langle \varphi_{i1}^2 \varphi_{i2}^2 + \varphi_{i2}^2 \varphi_{i3}^2 + \varphi_{i3}^2 \varphi_{i1}^2 \rangle. \quad (2)$$

Усреднение элементов матрицы поворота (φ_{ik}) должно проводиться по всему объему поликристалла. Следовательно,

$$\Delta_i = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (Q_{i1}^2 Q_{i2}^2 + Q_{i2}^2 Q_{i3}^2 + Q_{i3}^2 Q_{i1}^2) \times \\ \times F(\varphi, \psi, \theta) \sin \theta d\varphi d\psi d\theta. \quad (3)$$

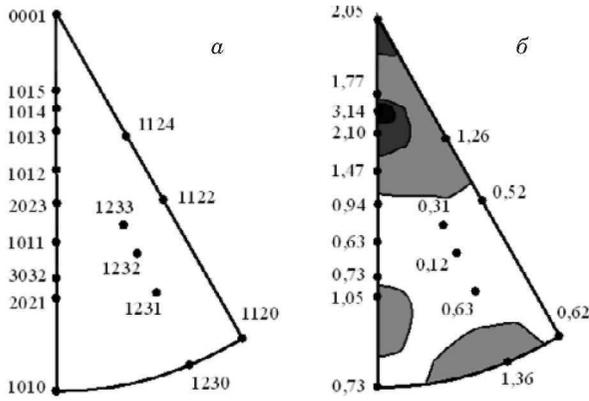


Рис. 1. Текстура холоддеформированного иттрия в направлении нормали к плоскости проката: *a* — кристаллографические ориентировки; *b* — распределение полюсной плотности на ОПФ

Fig. 1. The texture of cold-deformed yttrium in the direction normal to the rolling plane: *a* — crystallographic orientations; *b* — distribution of the pole density on the inverse pole figure

При усреднении Δ_i рассчитывали с использованием коэффициентов по Моррису [10]:

$$\Delta_i = f_n \cos^2 \theta_{in} = P_n A_n \cos^2 \theta_{in}, \quad (4)$$

где f_n — доля кристаллитов с n -й ориентировкой в текстуре образца; P_n — полюсные плотности на ОПФ; θ_{in} — угол между гексагональной осью кристаллитов с n -й ориентировкой и i -й осью образца; A_n — коэффициент Морриса.

При термомеханической обработке металлов меняется их текстура и, как следствие, меняются физико-механические свойства. В случае оценки скоростных параметров текстурообразования и динамики изменения физических свойств необходимо сравнить ОПФ, полученные на данном этапе обработки, с результатами предшествующего этапа. Для экспресс-оценки анизотропии свойств в произвольный момент технологического процесса требуется расчет отклонения текстурного состояния материала от состояния изотропного эталона.

Сравнивая физический параметр текстурированного образца (S_i), измеренного в i -м направлении, с величиной изотропного эталона ($S^{\text{изотр}}$), можно определить

$$\Delta S_i = S_i - S^{\text{изотр}} = (S_{\parallel}^M - S_{\perp}^M)(\Delta_i - \Delta^{\text{изотр}}), \quad (5)$$

где $\Delta^{\text{изотр}}$ — текстурный параметр, рассчитанный для изотропного эталона.

В случае малых текстурных изменений, учитывая $\Delta S^M = S_{\parallel}^M - S_{\perp}^M$, для элементарного изменения физического параметра поликристалла по-

лучаем (суммирование по повторяющимся индексам):

$$dS_i = \Delta S^M A_n \cos^2(\theta_{in}) \frac{\partial P_n}{\partial P_k} dP_k. \quad (6)$$

Для интегрального отклонения величины физического параметра в i -м направлении в текстурированном образце от значения в бестекстурном эталоне в случае пренебрежения корреляционными связями для полюсных плотностей на ОПФ получаем

$$\Delta S_i = \sum_{n=1}^{17} \Delta S_{in} = \sum_{n=1}^{17} \Delta S^M A_n \cos^2(\theta_{in}) \Delta P_n,$$

где $\Delta P_n = P_n - P^{\text{изотр}} = P_n - 1$ ($P^{\text{изотр}}$ — полюсная плотность для изотропного эталона).

Для анализа анизотропного состояния образца использовали безразмерную величину η_i — относительное отклонение S_i от $S^{\text{изотр}}$:

$$\eta_i = \frac{\Delta S_i}{S^{\text{изотр}}} = \sum_{n=1}^{17} \eta_{in} = \sum_{n=1}^{17} \frac{\Delta S^M}{S^{\text{изотр}}} A_n \cos^2(\theta_{in}) (P_n - 1). \quad (7)$$

Отрицательные η_{in} приравнивали к нулю, так как они не могут понижать анизотропию ниже изотропного состояния.

Относительный вклад каждой из исследуемых кристаллографических ориентировок в анизотропию физического параметра поликристалла составляет:

$$f_{in} = \frac{\eta_{in}}{\sum_{n=1}^{17} \eta_{in}} \cdot 100\%. \quad (8)$$

«Эффективность» отдельных кристаллографических ориентировок (D_i) в процессе формирования анизотропии свойств при текстурообразовании определяли, оценивая частные производные относительного отклонения от изотропности по величинам полюсных плотностей на ОПФ (суммирование по повторяющимся индексам):

$$D_{ik} = \frac{\partial \eta_i}{\partial P_k} = \frac{\Delta S^M}{S^{\text{изотр}}} A_n \cos^2(\theta_{in}) \frac{\partial P_n}{\partial P_k} = \frac{\Delta S^M}{S^{\text{изотр}}} A_n \cos^2(\theta_{in}) \delta_{nk} = \frac{\Delta S^M}{S^{\text{изотр}}} R_{ik}, \quad (9)$$

где $R_{ik} = A_n \cos^2(\theta_{in}) \delta_{nk}$ — безразмерные параметры (элементы матрицы отклика).

Параметры D_{ik} характеризуют «отклик» S в i -м направлении на единичное изменение полюс-

ной плотности k -й ориентировки на ОПФ. Безразмерные параметры R_{ik} не связаны с конкретным физическим параметром поликристалла, они отражают общие закономерности формирования анизотропии свойств текстурированных материалов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты рентгеновского анализа текстуры поликристаллического образца иттрия после деформации холодной прокаткой со степенью обжатия $\varepsilon = 25\%$. Исходное состояние образца близко к бестекстурному, что позволяет не учитывать влияние фактора «наследственности» текстуры в процессе текстурообразования при пластической деформации. В текстуре деформированного материала выделяются преимущественные базисная (0001) и пирамидальные $\{10\bar{1}5\}$, $\{10\bar{1}3\}$ кристаллографические ориентировки, что фиксировали также при осадке иттрия [22]. Такой тип формирующейся при прокатке текстуры — следствие развитого призматического $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ и базисного $(0001)\langle 11\bar{2}0\rangle$ скользящих [23].

Результаты расчета анизотропии коэффициентов теплопроводности (λ), температурного линейного расширения (α) и удельного сопротивления (ρ) (монокристаллические параметры, использованные при вычислениях, соответствовали температуре $T = 300\text{ K}$ [24]) приведены в таблице (S_{\perp} , S_{\parallel} соответствуют перпендикулярному и параллельному гексагональной оси кристаллита направлениям, ΔS_i и η_i определены для i -го направления в образце, совпадающего с направлением нормали к плоскости прокатки).

Видно, что абсолютные (ΔS) и относительные (η) отклонения значений физических параметров, характеризующих состояние деформированного образца, от значений в изотропном состоянии по своему знаку и величине соответствуют исходным монокристаллическим параметрам.

Рассчитанные элементы матрицы «отклика» R_{in} и вклады кристаллографических ориентировок кристаллитов f_{in} в анизотропию физических параметров текстурированного образца иттрия представлены на рис. 2 (i -е направление соответствует нормали к плоскости проката, n -е — описывает монокристаллическую ориентировку).

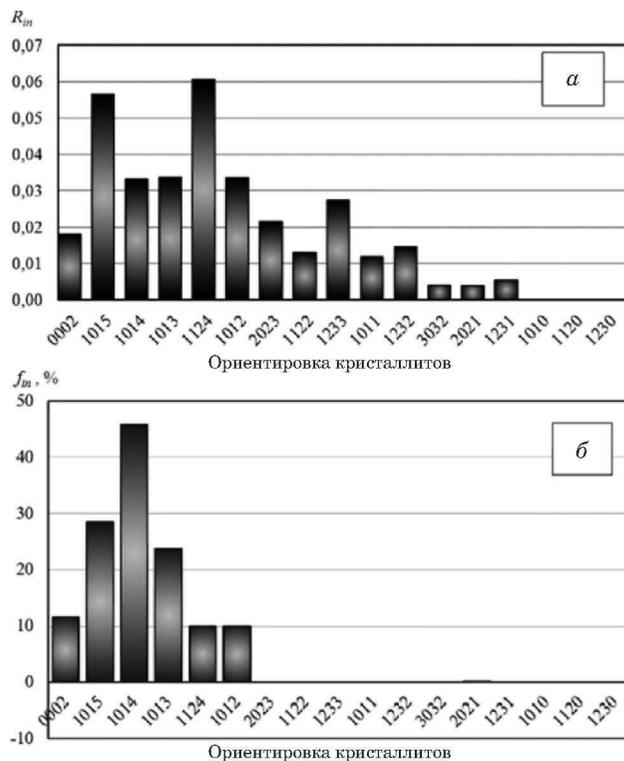


Рис. 2. Величины безразмерных параметров R_{in} (а) и f_{in} (б) для поликристаллического образца иттрия

Fig. 2. Values of the dimensionless parameters R_{in} (a) and f_{in} (b) for the polycrystalline yttrium sample

Установили, что в ходе текстурообразования, протекающего во время обработки материала, наиболее значимы для формирования конечных физических свойств поликристалла динамические изменения, происходящие с пирамидальными кристаллографическими ориентировками $\{10\bar{1}5\}$, $\{11\bar{2}4\}$ (см. рис. 2, а). Изменение полюсных плотностей на ОПФ для них следует рассматривать как источник наиболее быстрых изменений анизотропии физических параметров обрабатываемого металла.

Наибольший вклад в анизотропию физических параметров исследуемого образца внесли пирамидальные кристаллографические ориентировки $\{10\bar{1}4\}$, $\{10\bar{1}5\}$, $\{10\bar{1}3\}$, расположенные в угловой области $15 - 35^\circ$ относительно гексагональной оси монокристаллов иттрия (см. рис. 2, б).

Результаты расчета анизотропных параметров поликристаллического иттрия

The results of the calculation of the anisotropic parameters of polycrystalline yttrium

Параметр	S_{\perp}	S_{\parallel}	$\langle S \rangle$	$\langle S_{\parallel} - S_{\perp} \rangle / \langle S \rangle$	ΔS_i	$\eta, \%$
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	11,80	14,90	12,70	0,24	0,48	3,79
$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	4,68	17,10	9,00	1,38	1,93	21,45
$\rho \cdot 10^8, \text{Ом} \cdot \text{м}$	80,50	39,50	66,70	-0,61	-6,37	-9,56

Заключение

Таким образом, представленную методику расчета анизотропных физических свойств металлов с ГПУ-решеткой по данным рентгеновского текстурного анализа можно использовать для экспресс-оценки физических параметров образцов в ходе их термомеханической обработки. Методика позволяет рассчитывать отклонения величины того или иного физического параметра от его значения в бестекстурном эталоне. Кроме того, можно определить, какие кристаллографические ориентировки — источник наиболее быстрых изменений физических свойств материала, а также оценить вклад различных ориентировок кристаллитов в анизотропию конечного состояния образца. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации технологических процессов обработки металлов при производстве материалов с заданным уровнем анизотропии физических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kocks F., Tomé C., Wenk H.-R.** Texture and Anisotropy. Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Material Properties. — Cambridge University Press. 2000. — 676 p.
2. **Hielscher R., Mainprice D., Schaeben H.** Material Behavior: Texture and Anisotropy. In: Freeden W., Nashed M., Sonar T. (eds). Handbook of Geomathematics. — Berlin: Springer, 2010. P. 973 – 1003. DOI: 10.1007/978-3-642-01546-5_33.
3. **Адамеску Р. А., Гельд П. В., Митюшов Е. А.** Анизотропия физических свойств металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 136 с.
4. **Wenk H.-R., Van Houtte P.** Texture and anisotropy / Rep. Prog. Phys. 2004. Vol. 67. N 8. P. 1367. DOI: 10.1088/0034-4885/67/8/R02.
5. **Михеев В. А., Зайцев В. М.** Анизотропные материалы. — Самара: Самарский гос. аэрокосмический ун-т, 2012. — 79 с.
6. **Золоторевский Н. Ю., Рыбин В. В.** Фрагментация и текстуробразование при деформации металлических материалов. — СПб.: Изд-во политех. ун-та, 2014. — 208 с.
7. **Бецофен С. Я., Ильин А. А., Скворцова С. В., Филатов А. А., Дзунувич Д. А.** Закономерности формирования текстуры и анизотропии механических свойств в листах титановых сплавов / Металлы. 2005. № 2. С. 54 – 62.
8. **Ohta K., Nishihara Yu., Sato Yu., Hirose K., Yagi T., Kawaguchi S., Hirao N., Ohishi Ya.** An Experimental Examination of Thermal Conductivity Anisotropy in hcp Iron / Frontiers in Earth Science. 2018. Vol. 6. N 176. P. 1 – 15. DOI: 10.3389/feart.2018.00176.
9. **Luzin V., Gnaupel-Herold T., Prask H.** Evaluation of local and global elastic properties of textured polycrystals by means of FEM / Material science forum. 2002. P. 407 – 412.
10. **Бородкина М. М., Спектор Э. Н.** Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 272 с.
11. **Колбасников Н. Г.** Физические основы пластической обработки металлов. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. — 268 с.
12. **Иванов А. Н.** Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: МИСИС, 2009. — 22 с.
13. **Фарбер В. М., Архангельская А. А.** Дифракционные методы анализа. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. — 113 с.
14. **Ivanova T. M., Savyolova T. I., Sypchenko M. V.** The Modified Component Method for Calculation of Orientation Distribution Function from Pole Figures / Inverse Problems in Science and Engineering. 2010. Vol. 18. P. 163 – 171.

15. **Паромов В. В.** Изучение текстур металлических листов методом прямых полюсных фигур. — СПб.: Петербургский гос. политех. ун-т, Ин-т металлургии, машиностроения и транспорта, 2013. — 35 с. DOI: 10.18720/SPBPU/2/id17-8.
16. **Серебряный В. Н., Куртасов С. Ф., Литвинович М. А.** Изучение ошибок ФРО при обращении полюсных фигур с использованием статистического метода гребневых оценок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С. 29 – 35.
17. **Иванкина Т., Матис З.** О развитии количественного текстурного анализа и применении его в решении задач науки о земле / Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2015. Т. 46. Вып. 3. С. 665 – 758.
18. **Митюшов Е. А., Одинцова Н. Ю., Берестова С. А.** Формальная схема расчета эффективных упругих свойств текстурованных металлов / Математическое моделирование систем и процессов. 2003. № 11. С. 76 – 80.
19. **Гречников Ф. В., Ерисов Я. А.** Разработка критерия пластичности для расчетов формообразования высокотекстурованных анизотропных заготовок / Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2012. № 1(32). С. 94 – 99.
20. **Трусов П. В., Швейкин А. И.** Многоуровневые физические модели моно- и поликристаллов. Статистические модели / Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14(4). С. 17 – 28.
21. **Горелик С. С., Скаков Ю. А., Рассторгуев Л. Н.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСИС, 2002. — 306 с.
22. **Adamesku R. A., Grebenkin S. V., Stepanenko A. V.** Texture and Deformation Mechanism in Yttrium / Physics of Metals and Metallography. 1992. Vol. 74. N 5. P. 535 – 537.
23. **Степаненко А. В.** Текстуробразование при осадке и рекристаллизационном отжиге гадолиния / Успехи современной науки и образования. 2016. Т. 3. № 6. С. 85 – 88.
24. **Зиновьев В. Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Металлургия, 1989. — 384 с.

REFERENCES

1. **Kocks F., Tomé C., Wenk H.-R.** Texture and Anisotropy. Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Material Properties. — Cambridge University Press. 2000. — 676 p.
2. **Hielscher R., Mainprice D., Schaeben H.** Material Behavior: Texture and Anisotropy. In: Freeden W., Nashed M., Sonar T. (eds). Handbook of Geomathematics. — Berlin: Springer, 2010. P. 973 – 1003. DOI: 10.1007/978-3-642-01546-5_33.
3. **Adamesku R. A., Gel'd P. V., Mityushov E. A.** Anisotropy of the physical properties of metals. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 136 p. [in Russian].
4. **Wenk H.-R., Van Houtte P.** Texture and anisotropy / Rep. Prog. Phys. 2004. Vol. 67. N 8. P. 1367. DOI: 10.1088/0034-4885/67/8/R02.
5. **Mikheev V. A., Zaitsev V. M.** Anisotropic materials. — Samara: Samar. gos. aerokosm. univ., 2012. — 79 p. [in Russian].
6. **Zolotarevsky N. Yu., Rybin V. V.** Fragmentation and texturization during deformation of metallic materials. — SPb.: Izd-vo Politekh. univ., 2014. — 208 p. [in Russian].
7. **Betsofen S. Ya., Il'in A. A., Skvortsova S. V., Filatov A. A., Dzunovich D. A.** Patterns of formation of texture and anisotropy of mechanical properties in sheets of titanium alloys / Metallurgy. 2005. N 2. P. 54 – 62 [in Russian].
8. **Ohta K., Nishihara Yu., Sato Yu., Hirose K., Yagi T., Kawaguchi S., Hirao N., Ohishi Ya.** An Experimental Examination of Thermal Conductivity Anisotropy in hcp Iron / Frontiers in Earth Science. 2018. Vol. 6. N 176. P. 1 – 15. DOI: 10.3389/feart.2018.00176.
9. **Luzin V., Gnaupel-Herold T., Prask H.** Evaluation of local and global elastic properties of textured polycrystals by means of FEM / Material science forum. 2002. P. 407 – 412.
10. **Borodkina M. M., Spektor É. N.** X-ray analysis of the texture of metals and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 272 p. [in Russian].

11. **Kolbasnikov N. G.** Physical bases of plastic processing of metals. — St. Petersburg: Izd. SPbGPU, 2004. — 268 p. [in Russian].
12. **Ivanov A. N.** Crystallography, X-ray and electron microscopy. — Moscow: MISIS, 2009. — 22 p. [in Russian].
13. **Farber V. M., Arhangel'skaya A. A.** Diffraction analysis methods. — Yekaterinburg: UGTU-UPI, 2005. — 113 p. [in Russian].
14. **Ivanova T. M., Savyolova T. I., Sypchenko M. V.** The Modified Component Method for Calculation of Orientation Distribution Function from Pole Figures / Inverse Problems in Science and Engineering. 2010. Vol. 18. P. 163 – 171.
15. **Paromov V. V.** The study of the texture of metal sheets by the method of direct pole figures. — St. Petersburg: SPb gos. polytekh. univ., Inst. metallurgii, mashinostroeniya i transporta, 2013. — 35 p. DOI: 10.18720/SPBPU/2/id17-8.
16. **Serebryany V. N., Kurtasov S. F., Litvinovich M. A.** Studying ODF-errors when reversing pole figures using the statistical method of ridge estimates / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 4. P. 29 – 35 [in Russian].
17. **Ivankina T., Mattis Z.** On the development of quantitative texture analysis and its application in solving problems of earth science / Fiz. Élement. Chast. Atom. Yadra. 2015. Vol. 46. N 3. P. 665 – 758 [in Russian].
18. **Mityushov E. A., Odintsova N. Yu., Berestova S. A.** Formal scheme for calculating the effective elastic properties of textured metals / Matem. Modelir. Sist. Prots. 2003. N 11. P. 76 – 80 [in Russian].
19. **Grechnikov F. V., Erisov Ya. A.** Development of plasticity criterion for the calculation of forming highly textured anisotropic blanks / Vestn. Samar. Gos. AÉhrokosm. Univ. 2012. N 1(32). P. 94 – 99 [in Russian].
20. **Trusov P. V., Shveikin A. I.** Multi-level physical models of single and polycrystals. Statistical models / Fiz. Mezomekh. 2011. Vol. 14(4). P. 17 – 28 [in Russian].
21. **Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N.** X-ray and electron-optical analysis. — Moscow: MISIS, 2002. — 306 p. [in Russian].
22. **Adamesku R. A., Grebenkin S. V., Stepanenko A. V.** Texture and Deformation Mechanism in Yttrium / Physics of Metals and Metallography. 1992. Vol. 74. N 5. P. 535 – 537.
23. **Stepanenko A. V.** Texture formation during the precipitation and recrystallization annealing of gadolinium / Usp. Sovr. Nauki Obrazov. 2016. Vol. 3. N 6. P. 85 – 88 [in Russian].
24. **Zinov'ev V. E.** Thermophysical properties of metals at high temperatures. — Moscow: Metallurgiya. 1989. — 384 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-52-60>**ОЦЕНКА РЕСУРСА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
РОТОРОВ ТУРБИН ПУТЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ УМЕНЬШЕНИЯ
СПЛОШНОСТИ МЕТАЛЛА**© **Владимир Исаакович Гладштейн***, **Артем Александрович Любимов**

ОАО «Всероссийский теплотехнический научно-исследовательский институт», Россия, 115280, Москва, Автозаводская ул., 14; *e-mail: resurstec@mail.ru

*Статья поступила 17 июля 2018 г. Поступила после доработки 26 сентября 2018 г.
Принята к публикации 26 декабря 2018 г.*

Проведены расчетно-экспериментальные оценки остаточного ресурса сталей P2M и ЭИ415 двух уровней прочности (H и B) по двум методикам — новой и традиционной. Нагружение проводили в течение 300 тыс. ч в условиях, аналогичных тем, в которых работает металл в зоне крепления лопаток в ободу диска первой ступени роторов среднего давления турбин К-300-240 ЛМЗ и ХТЗ. При оценке ресурса учитывали постепенное уменьшение напряжений из-за ползучести путем выделения нескольких этапов с условно постоянными напряжениями. По новой методике остаточный ресурс оценивали по изменению на каждом из этапов суперсплошности металла $\Psi = \psi^{n+1}$, где ψ — сплошность, n — показатель трещинообразования; по традиционной — путем определения относительной поврежденности Π по принципу линейного суммирования поврежденности (ЛСП). Установлено, что зависимости от времени Π и Ψ подчиняются логарифмическому закону, при этом металл поковок В (более прочных) во всех случаях имел больший ресурс, чем поковок H (менее прочных). Впервые процесс исчерпания ресурса рассмотрен путем анализа суммы двух функций: $\Psi + \Pi = 1$. Показано, что у стали P2M эта сумма меньше единицы; у стали ЭИ415 она равна единице или превышает ее. Исходя из литературных данных о различиях, которые дает правило ЛСП применительно к относительно вязкому и хрупкому металлу, было предположено, что отклонения от единицы связаны с погрешностью оценки ресурса по принципу ЛСП. Поэтому результат, полученный по новой методике, следует признать более точным. С учетом применения по предлагаемой методике образцов с особо глубоким острым надрезом, в котором гарантировано хрупкое развитие трещин, новый принцип расчета ресурса может быть полезен при определении ресурса у любого вида деталей, металл которых подвержен хрупким разрушениям в процессе эксплуатации в условиях ползучести.

Ключевые слова: паровая турбина; ротор; обод диска; металл; ползучесть; трещина; ресурс; образец; надрез; сплошность; длительная прочность.

**ASSESSMENT OF THE RESIDUAL LIFE OF THE HIGH-TEMPERATURE
ELEMENTS OF THE TURBINE ROTORS THROUGH MODELING
THE REDUCTION OF THE METAL CONTINUITY**© **Vladimir I. Gladshtein***, **Artem A. Liubimov**JSC "All-Russia Thermal Engineering Research Institute", Avtozavodskaya ul., 14, Moscow, 115280, Russia;
*e-mail: resurstec@mail.ru

Received July 17, 2018. Revised September 26, 2018. Accepted December 26, 2018.

Calculation and experimental estimates of the residual life of steels P2M and EI415 of two strength levels (H and B) are carried out using two methods, the new one and the traditional. The loading was carried out for 300 thousand hours under conditions similar to those in which the metal operates in the zone of blade attachment in the rim of the disk of the first stage of medium-pressure rotors of K-300-240 LMZ and KhTZ turbines. When evaluating the residual life, a gradual decrease in stresses due to creep was taken into account by distinguishing several stages with conditionally constant stresses. According to the new methodology, the residual life was estimated by a change in the metal super-continuity at each stage $\Psi = \psi^{n+1}$, where ψ is the continuity, n is the crack formation index; whereas in the traditional method

the relative damage P is estimated according to the principle of linear summation of damage (LSP). It is shown that the time dependences P and Ψ obey the logarithmic law, while the metal of the forgings B (high strength) in all cases had a greater resource compared to the forgings H (low strength). For the first time, the process of resource depletion was considered by analyzing the sum of two functions: $\Psi + P = 1$. It is shown that for R2M steel this amount is less than unity; for steel EI415 it is equal to or greater than unity. Proceeding from the literature data on the differences that follows from using LSP rule for a relatively viscous and brittle metal, we suggested that deviations from unity are attributed to the error in estimating the resource according to the LSP principle. Therefore, the result obtained by the new method should be recognized as more accurate. Taking into account the use of samples with a particularly deep sharp notch in which the brittle crack development is guaranteed by the proposed methodology, the new principle of calculating the residual life can be used in determination of the resource for any type of the parts made of the metal subjected to brittle fracture during operation under creep conditions.

Keywords: steam turbine; rotor; disk rim; metal; creep; crack; resource; sample; notch; continuity; long-term strength.

Введение

В настоящее время в эксплуатации находится значительное количество конденсационных турбин мощностью 300 МВт, многие из которых достигли наработки 300 тыс. ч. Наиболее тяжелые условия работы испытывает металл ободов дисков первой ступени роторов среднего давления (РСД) этих турбин из-за высоких температур и напряжений [1].

Конструкции ободов дисков высокотемпературных ступеней и применяемые стали для изготовления цельнокованых роторов турбин производства АО ЛМЗ (далее — ЛМЗ) и ОАО «Турбоатом» (далее — ХТЗ) различаются. В роторах ЛМЗ используют Т-образное хвостовое соединение, в РСД турбин ХТЗ — двухопорное грибовидное соединение (рис. 1), при этом изготавливают их из стали марок Р2М и ЭИ415 соответственно [1, 2].

Образование эксплуатационных микроповреждений и трещин в ободах с Т-образным пазом наиболее вероятно в зоне концентратора напряжения в месте сопряжения верхней полки паза со стороны внутренней поверхности паза. В ободе с грибовидным креплением лопаток повреждения могут образоваться в углах концентраторов под грибками и в защелках (см. рис. 1).

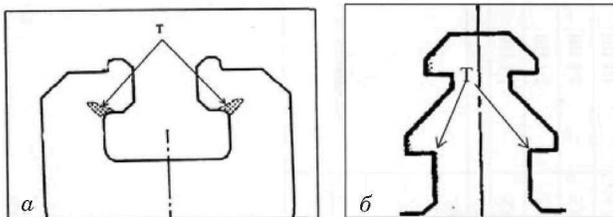


Рис. 1. Зоны микроповреждаемости и образования трещин (Т) в ободе диска регулирующей ступени ротора среднего давления турбин мощностью 300 МВт: а — Т-образный паз; б — грибовидное двухопорное соединение

Fig. 1. Areas of the microdamage and cracking (T) in the rim of the disk of the regulating rotor stage of a medium-pressure turbine of 300 MW: T-shaped groove (a); mushroom-shaped double-seat connection (b)

Расчет остаточного ресурса элементов длительно работающих роторов при продлении срока эксплуатации проводится путем учета вклада различных механизмов в исчерпание ресурса [1]. На практике наиболее широко применяют принцип линейного суммирования повреждений (ЛСП) [5]:

$$\Pi = \Pi_{\text{ст}} + \Pi_{\text{ц}}, \quad (1)$$

где $\Pi_{\text{ст}}$ и $\Pi_{\text{ц}}$ — статическая и циклическая поврежденность.

Однако доля ресурса в условиях ползучести, при которой наблюдается удовлетворительная сходимость расчета по принципу ЛСП и эксперимента, весьма ограничена: анализ кривых ползучести позволяет заключить [3], что правило ЛСП справедливо только до $\tau_i/\tau_{ki} = 0,4 - 0,6$ (τ_i — время нагружения, τ_{ki} — время до разрушения). Ре-

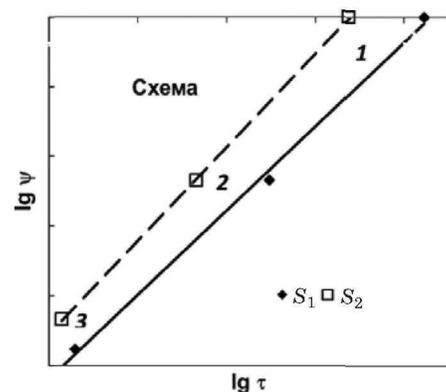


Рис. 2. Диаграмма сплошности в условиях хрупкого разрушения при ползучести стали 15Х1М1ФЛ при 560 °С: 1 — образцы с начальной сплошностью $\psi_0 = 1$ (гладкие); 2 — образцы с глубоким острым надрезом, $\psi_0 = \psi_n$; 3 — образцы в условиях долома; $S_1 < S_2$ — уровни напряжений

Fig. 2. Diagram of the continuity under brittle fracture in creep conditions at 560 °C (steel 15Kh1M1FL): 1 — smooth sample $\psi_0 = 1$; 2 — sample with a sharp deep notch; 3 — break conditions; $S_1 < S_2$ — stress levels

зультат оценки ресурса по принципу ЛСП зависит и от уровня пластичности материала [4].

В настоящей работе для повышения точности оценки ресурса предлагается методика, отчасти базирующаяся на представлениях Л. М. Качанова [6], согласно которой результаты испытания обрабатывают [7, 11] с помощью линейной диаграммы сплошности в координатах $\lg \tau - \lg \psi$ (рис. 2). На диаграмме показана долговечность металла в трех состояниях: исходном — при полной сплошности; ускоренного разрушения — сплошность уменьшена почти втрое из-за глубокого и острого надреза; финального разрушения (долома) — сплошность уменьшилась до критической величины. Сплошность металла ψ является безразмерной величиной, показывающей долю живого сечения от геометрического сечения, которая уменьшается в условиях ползучести, благодаря чему растет максимальное растягивающее напряжение σ_{\max} . Скорость уменьшения сплошности зависит от напряжения по степенному уравнению [6]

$$d\psi/dt = -A(\sigma_{\max}/\psi)^n, \quad (2)$$

где A и n — постоянные материала и температуры.

Экспериментальное подтверждение линейности диаграммы сплошности в координатах $\lg \tau - \lg \psi$ для трех упомянутых состояний (начального, ускоренного повреждения и критического) получено на сталях разных классов: низколегированных, высокохромистых, аустенитных [11].

В образцах 2 (см. рис. 2) сплошность сечения в надрезе может быть в пределах $0,5 \geq \psi \geq 0,25$, где $\psi = (d/D)^2$, d — диаметр в надрезе, D — диаметр гладкой части; оптимальное значение $\psi = 0,35$ [10].

Критерием правильности методики является неравенство

$$\lg \psi_{\text{кр}} / \lg \psi_{\text{исх}} \geq 0,5. \quad (3)$$

При доломе происходит кардинальное изменение механизма разрушения — от хрупкого межзеренного к вязкому внутризеренному [8]. Согласно [7] условиями долома являются величина $\psi_{\text{кр}}$, не зависящая от приложенного напряжения [9], и время $\tau_{\text{кр}}$ (см. рис. 2, точка 3).

Для определения времени нагружения до разрушения вводят новую переменную — суперсплошность

$$\Psi = \psi^{n+1}. \quad (4)$$

Пределы изменения Ψ такие же, как у сплошности ψ : в начальный момент времени $\Psi = 1$, при разрушении $\Psi = 0$. Кинетическое

уравнение (2) принимает вид, при котором в правой части нет переменной ψ :

$$d\Psi/dt = -A(n+1)(\sigma_{\max})^n. \quad (5)$$

В соответствии с [6] получаем

$$\int_0^{\tau} \frac{d\tau}{\tau_{\text{кр}}(\tau)} = 1 - \Psi, \quad (6)$$

где $\tau_{\text{кр}}$ — время до разрушения.

Если [6] при ступенчатом изменении нагрузки $\tau < \tau_{\text{кр}}$, то уровень поврежденности можно охарактеризовать величиной $1 - \Psi_j$, где $0 \leq \Psi_j \leq 1$ — суперсплошность, зависящая от времени, убывающая по мере увеличения суммы относительных долговечностей $\sum \Delta\tau_j / (\tau_{\text{кр}})_j$ и равная нулю к моменту разрушения. Примечательно, что левая сторона соотношения (6) представляет собой статическую составляющую поврежденности Π , оцениваемую по принципу ЛСП. Согласно [5], при количестве пусков, меньшем 300, циклическая составляющая поврежденности при оценке остаточного ресурса обода диска может не учитываться. Таким образом, в случае хрупкого разрушения от ползучести

$$\Psi + \Pi = 1. \quad (7)$$

Из-за неправильной оценки поврежденности с помощью Π на каждом этапе нагружения эта сумма может значительно отклоняться от единицы, что может привести к погрешностям при оценке остаточного ресурса [3]. Цель работы — оценка ресурса в условиях хрупкого разрушения металла в ободах дисков РСД из сталей Р2М и ЭИ415 турбин мощностью 300 МВт по суперсплошности и сравнение результатов с полученными по принципу ЛСП.

Материал и методика исследования

Исследовали поковки из сталей Р2М (25Х1М1Ф) и ЭИ415 (ХЗМВФ) в двух состояниях, отличающихся уровнем предела текучести относительно уровня требований технических условий: в пределах нормы, но ближе к нижней границе (поковки Н); несколько выше верхней границы (поковки В). Структура штатной поковки из стали Р2М в состоянии поставки и после лабораторной термообработки — бейнитная. После заводской термообработки структура стали ЭИ415 — бейнитная с небольшим (5–8%) количеством свободного феррита, после лабораторной термообработки — чисто бейнитная (размер зерна заметно увеличился).

Химический состав металла поковок из стали Р2М следующий (%): 0,29 С, 0,59 Мн, 0,24 Si, 1,54 Cr, 0,94 Мо, 0,30 V; поковок из стали

ЭИ415 — 0,18 С, 0,40 Мн, 0,34 Si, 3,15 Cr, 0,53 Мо, 0,75 V, 0,50 W. Такой состав соответствует требованиям ТУ 108.1029–81 [2] для этих марок сталей.

Механические свойства при растяжении (20 °С) металла поковок Н из сталей Р2М и ЭИ415 отвечают требованиям указанных ТУ. Предел текучести поковок В, как и планировалось, оказался выше нормы на ~150 МПа. Кроме того, относительное удлинение металла поковки В из стали Р2М составило 11,3 % при норме 16 %, что не должно служить препятствием для дальнейших исследований.

Уровень интенсивности напряжений σ_i в ободах РСД определяли путем оценки термонапряженного состояния роторов в стационарном периоде работы [1]. Для описания закономерностей длительной прочности материалов при сложно-напряженном состоянии широко применяется [12] эквивалентное напряжение $\sigma_{э,с}$, предложенное В. П. Сдобыревым:

$$\sigma_{э,с} = 0,5(\sigma_1 + \sigma_i), \quad (8)$$

где σ_1 — главное растягивающее напряжение; σ_i — интенсивность напряжений.

Подмена $\sigma_{э,с}$ на σ_i , по-видимому, не должна кардинально изменить результаты из-за сравнительного характера исследования.

Для того чтобы оценить рабочие напряжения, время эксплуатации условно разбивали на $n = 6$ периодов, в каждом из которых наблюдалась близкая к линейной зависимость напряжений от наработки (тыс. ч): 0 – 1,5; 1,5 – 7,5; 7,5 – 50; 100 – 200; 200 – 250; 250 – 300. Для каждого из периодов по известному соотношению определяли эффективную интенсивность напряжений:

$$\sigma_{i,эф} = \sigma_{i(j+1)} + 0,33[\sigma_{ij} - \sigma_{i(j+1)}], \quad (9)$$

где σ_{ij} и $\sigma_{i(j+1)}$ — начальные и конечные напряжения для рассматриваемого периода j .

Часть диаграммы сплошности для поковки Р2М (В) (рис. 3), заключенная между точками от гладких образцов 1 и образцов с надрезом 2, представляет отрезок линейной зависимости $\lg \psi$ от $\lg \tau_{к\psi}$ для каждого j -го уровня действующих напряжений (210, 190, 153, 115, 94, 90 МПа) и задается выражением

$$\lg \psi = \alpha_j \lg \tau_{к\psi} + \beta_j, \quad (10)$$

где α_j и β_j — постоянные для j -го этапа, зависящие от материала, температуры и напряжений.

На схеме рис. 3 показана лестница перехода от одного этапа к другому для определения изменения сплошности на каждом из шести этапов. Начало отсчета сплошности — от точки $\lg \psi = 0,00$, принадлежащей гладкому образцу, испы-

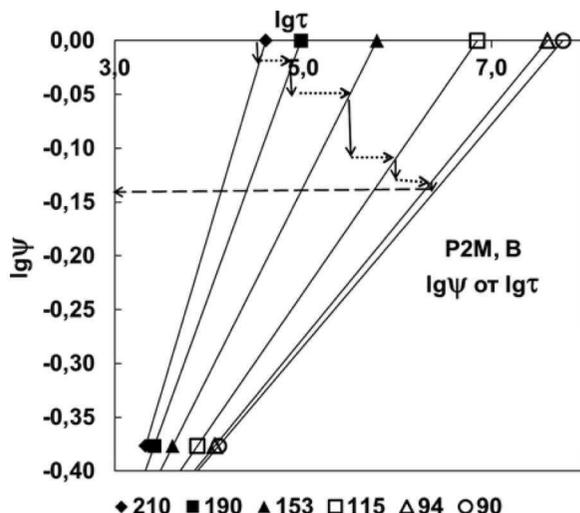


Рис. 3. Схема уменьшения сплошности гладких образцов из поковки Р2М-В при каждом этапе нагружения

Fig. 3. Scheme of reducing the continuity of smooth samples (forging R2M-V) at each loading stage

танному при максимальном напряжении. На каждом j -м этапе нагружения сплошность уменьшится по зависимости

$$\Delta \psi_j = \alpha_j \Delta \lg \tau_{к\psi} + \beta_j. \quad (11)$$

Спускаясь по каждой наклонной линии, в результате расчетов по (11) последовательно определяли величину конечной сплошности на каждом из этапов. Как упоминалось выше, конечная сплошность на каждом из этапов ψ_j является аргументом суперсплошности $\Psi = \psi^{n+1}$, которая последовательно убывает, являясь антагонистом функции П.

Для вычислений согласно (4) при каждом уровне напряжений $n_j + 1 = 1/\alpha_j$.

На каждом этапе нагружения процесс уменьшения сплошности моделируется зависимостью (10) по двум образцам: гладкому образцу (координаты $\psi = 1, \tau_{к\tau}$) и образцу с особо глубоким острым надрезом (координаты $\psi_n, \tau_{кн}$), в котором гарантировано хрупкое развитие трещин ползучести. Коэффициенты зависимости (10) для каждого уровня напряжений определяли по формулам

$$\alpha_j = (-\lg \psi_n) / (\lg \tau_{к\tau} - \lg \tau_{кн}), \quad (12)$$

$$\beta_j = (\lg \tau_{к\tau} \lg \psi_n) / (\lg \tau_{к\tau} - \lg \tau_{кн}). \quad (13)$$

Расчет снижения сплошности за заданное время на каждом этапе нагружения начинали с определения коэффициентов α_j и β_j по формулам (12) и (13).

Долговечность $\tau_{к\tau}$ находили путем обработки результатов испытания стандартных гладких образцов на длительную прочность при 550 °С.

Для этого из каждой поковки были разрушены по 6–7 стандартных гладких образцов с диаметром рабочей части 10 мм, максимальная длительность испытаний составила 6000 ч.

Величину $\tau_{\text{кн}}$ получали путем испытания образцов с надрезом. Диаметр гладкой части образцов $D = 14$ мм, что близко к толщине щеки обода диска с Т-образным пазом (≈ 20 мм), кольцевой надрез выполняли максимально острым ($r_n \leq 0,05$ мм), его глубина обеспечивала соотношение $\psi_n = 0,58 \pm 0,02$. Испытания надрезанных образцов (по 4–5 образцов из металла поковок Н и В) проводили также при температуре 550 °С, напряжения в гладкой части находились в диапазоне 124–197 МПа, длительность испытаний — до 2020 ч.

После построения для каждой поковки пары зависимостей в координатах $\lg \tau_{\text{к}} - \lg \sigma$ получали аналитические зависимости вида

$$\lg \tau_{\text{к}} (\lg \tau_{\text{кн}}) = \gamma \lg \tau_{\text{к}} + \delta, \quad (14)$$

где γ и δ — постоянные.

Оценку ресурса проводили при максимальных рабочих температурах металла ободов РСД (при температуре пара 540 °С): у турбин ЛМЗ — 520 °С, у турбин ХТЗ — 506 °С [1]. Поскольку испытания образцов проводили при температуре 550 °С, для определения долговечности при рабочей температуре использовали параметр длительной прочности

$$P_{\text{дл}} = T(\lg \tau_{\text{к}} - 2 \lg T + 25) \cdot 10^{-3}, \quad (15)$$

где T — температура Кельвина.

Методика оценки ресурса по поврежденности заключалась в использовании соотношения (1):

$$\Pi = \sum_{j=1}^n \frac{\tau_j}{\tau_{\text{кг}j}}, \quad (16)$$

где τ_j — время этапа нагружения при интенсивности напряжений σ_{ij} и температуре металла t_m ; $\tau_{\text{кг}j}$ — время до разрушения при тех же σ_{ij} и t_m . Значения интенсивностей напряжений σ_{ij} в каждой зоне при номинальном режиме эксплуатации (температура пара промперегрева 540 °С) приведены на рис. 4. Остаточный ресурс ротора τ_{Ψ} и τ_{Π} определяли как разницу времени, когда $\Psi = 0$ и $\Pi = 1$ соответственно, и наработкой τ_0 , принятой равной 300 тыс. ч:

$$\tau_{\Psi} = \tau_{\Psi=0} - \tau_0, \quad (17)$$

$$\tau_{\Pi} = \tau_{\Pi=1} - \tau_0. \quad (18)$$

Результаты исследования

На рис. 4 представлены результаты определения эффективной интенсивности напряжений

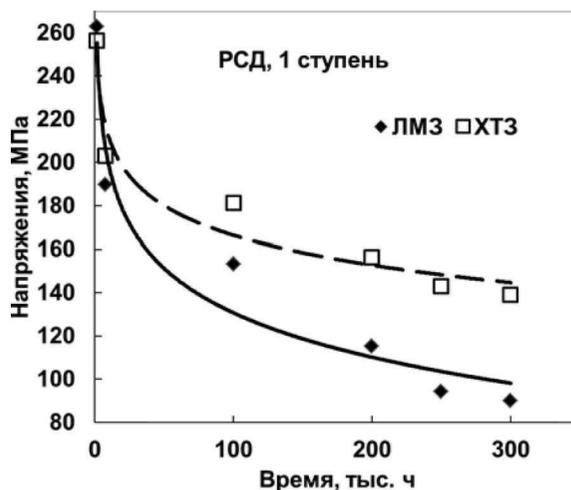


Рис. 4. Изменение интенсивности эффективных напряжений в зоне обода диска первой ступени ротора среднего давления в процессе эксплуатации турбин К-300-240, изготовленных ЛМЗ и ХТЗ

Fig. 4. Change in the intensity of the effective stresses in the zone of the rim of the disk of the first stage of the medium-pressure rotor during operation of K-300-240 turbines manufactured by LMZ and KhTZ

в зоне крепления лопаток ободов дисков турбин ЛМЗ и ХТЗ в течение каждого периода, в пределах которого напряжения примерно линейно зависели от времени. Видно, что после 250 тыс. ч эффективные напряжения в роторах из стали ЭИ415 составляли 143 МПа, что почти в 1,5 раза выше, чем в роторах из стали Р2М (94 МПа). Причиной тому, помимо особенностей конструкции, является разница в сопротивлении релаксации этих сталей [2].

Особенностью кривых длительной прочности образцов с надрезом из стали Р2М является изменение наклона при напряжениях более высоких, чем 283 МПа у металла поковки Н ($\tau_{\text{кн.м}} \leq 162$ ч) и 331 МПа у поковки В ($\tau_{\text{кн.м}} \leq 138$ ч). Возможно, это происходит из-за перехода от хрупкого межзеренного к вязкому разрушению, описываемому моделью Хоффа [6]. У стали ЭИ415 такого перелома не обнаружено, видимо, повреждаемость во всем диапазоне напряжений идет по механизму развития межзеренных трещин.

Множители γ из зависимостей (14) для гладких и надрезанных образцов из поковок Н и В из стали Р2М попарно близки, так же, как и множители δ . У стали ЭИ415, напротив, наблюдается большая разница в значениях γ для гладких и надрезанных образцов из поковок Н и В и большая разница в величинах δ для Н и В. Квадрат коэффициентов корреляции — не ниже 0,77.

Предел длительной прочности стали Р2М-Н и Р2М-В, определенный с помощью коэффициентов γ и δ на гладких образцах при 520 °С, составил 171 и 189 МПа соответственно. У металла

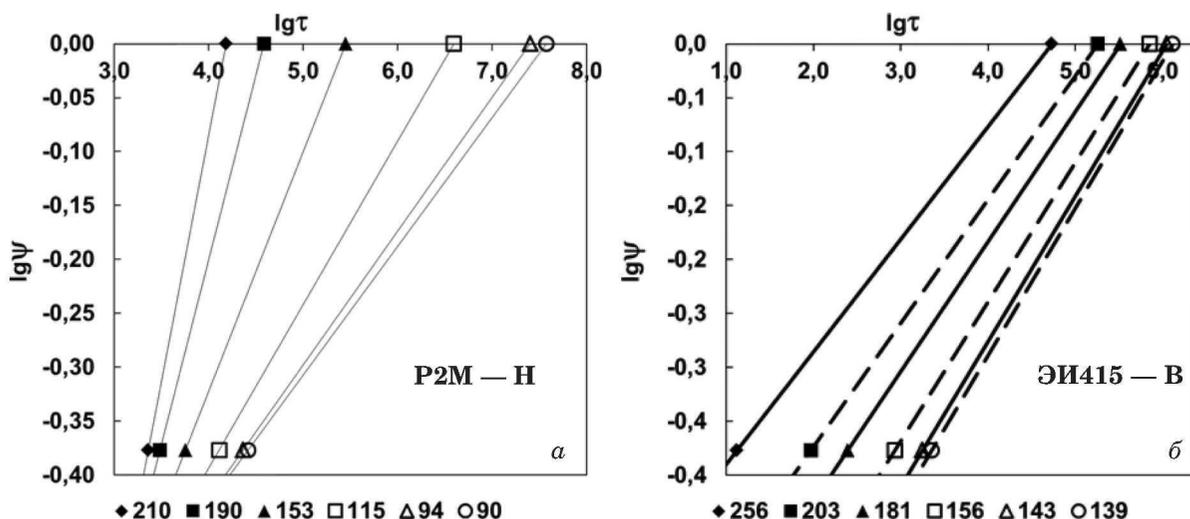


Рис. 5. Диаграммы сплошности при рабочей температуре образцов из сталей Р2М (а) и ЭИ415 (б) с различным уровнем прочности (Н и В); напряжения при испытаниях указаны под диаграммой

Fig. 5. Diagrams of the continuity at the operating temperature of steel samples R2M (a) and EI415 (b) with different strength levels (H and B), values of the test stresses are indicated below the diagram

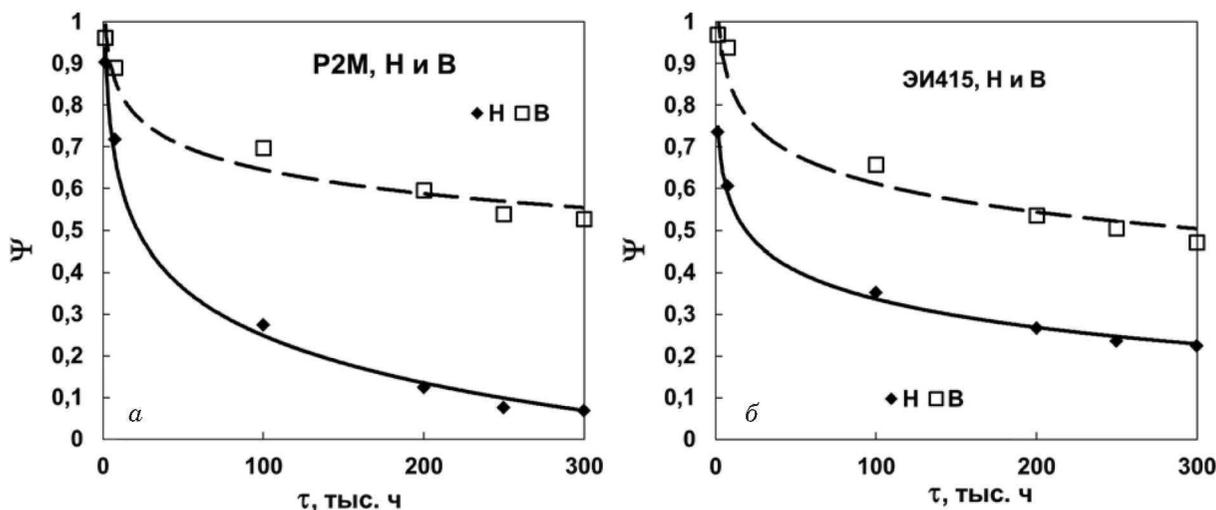


Рис. 6. Изменение сплошности Ψ от времени нагружения образцов из сталей Р2М (а) и ЭИ415 (б) в условиях реального силового цикла

Fig. 6. Change in the relative continuity Ψ as a function of the loading time for steels samples R2M (a) and EI415 (b) in conditions of the real power cycle

обеих поковок из стали ЭИ415 при 506 °С он находился в пределах 203 – 227 МПа. Это заметно меньше, чем указано в [2], но вполне соответствует данным эксплуатации диска РСД из стали ЭИ-415, разрушившегося после 80 тыс. ч [13].

Диаграмму сплошности для каждого уровня напряжений строили по величинам $lg\tau_{кг}$ и $lg\tau_{кн}$ (рис. 5). Значения α_j и β_j , полученные по соотношениям (12) и (13), были сведены в таблицы — по две для поковок из каждой марки стали. Оказалось, что для стали ЭИ415-Н величина $\alpha_j \approx 0,13 - 0,25$, $\beta_j \approx -0,97$; для стали ЭИ415-В — $\alpha_j \approx 0,10 - 0,13$, $\beta_j \approx -0,49 - (-0,83)$. Для образцов

из стали Р2М-Н значение $\alpha_j \approx 0,11 - 0,45$, $\beta_j \approx -0,9 - (-1,9)$, из стали Р2М-В — $\alpha_j \approx 0,10 - 0,29$, $\beta_j \approx -0,8 - (-1,3)$.

Из рис. 5 следует очевидный результат: чем больше напряжения и меньше начальная сплошность, тем ниже долговечность образца. В результате использования данных по коэффициентам α_j и β_j была поэтапно определена убыль суперсплошности Ψ .

Установлено (рис. 6), что в среднем сталь ЭИ415 имеет некоторое преимущество по сохранению сплошности (0,22 – 0,43), в то время как у стали Р2М-Н сплошность падает. Соответствен-

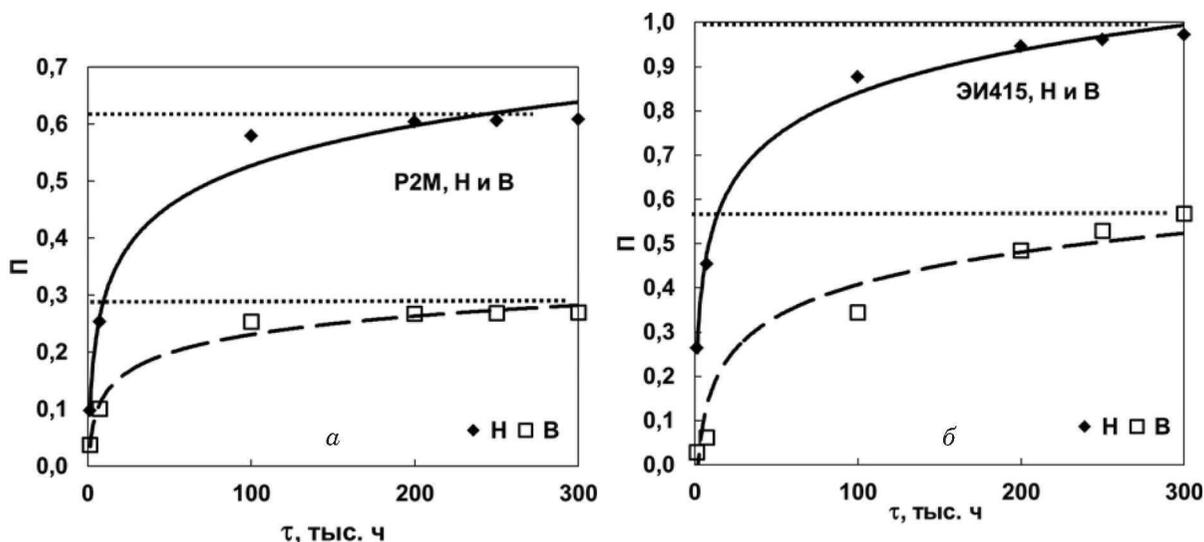


Рис. 7. Зависимости относительной поврежденности от времени нагружения сталей Р2М (а) и ЭИ415 (б) в условиях реального силового цикла

Fig. 7. Dependence of the relative damage on the loading time of steels R2M (a) and EI415 (b) under real power cycle conditions

но, ресурс стали Р2М-Н составил 150 тыс. ч, остальных поковок — более 1000 тыс. ч.

При статистической обработке данных (см. рис. 6) видно подобие в кинетике убывания суперсплошности Ψ . Во всех случаях по мере роста длительности она уменьшается по логарифмической кривой, квадрат коэффициента корреляции $R^2 \geq 0,97$.

На рис. 7 приведены результаты определения ресурса по методике оценки поврежденности по принципу ЛСП по соотношению (16). Все зависимости поврежденности Π от времени, как и Ψ от времени, логарифмические. Достоверность всех соотношений высокая — $R^2 \geq 0,93$. Видно, что взаимное расположение зависимостей Н и В обеих сталей одинаково: Н выше, чем В, что указывает на большую стойкость металла с повышенным уровнем прочности. Поврежденность к 300 тыс. ч у стали Р2М ниже (у Н — 0,62, у В — 0,28), чем у стали ЭИ415 (у Н — 0,99, у В — 0,57).

Из рис. 7 следует, что по оценкам Π сталь ЭИ415-Н к 300 тыс. ч почти выработала ресурс (остаточный ресурс 20 тыс. ч). У остальных изученных состояний металла с такой наработкой остаточный ресурс превысил 1000 тыс. ч.

Обсуждение результатов

Остаточный ресурс оценивали по изменению на каждом из этапов нагружения двух функций: суперсплошности $\Psi = \Psi^{n+1}$, где n — показатель трещинообразования, и относительной поврежденности Π , определяемой по принципу ЛСП. На основании соотношения (8) в работе впервые предложено рассмотреть процесс исчерпания ре-

сурса путем одновременного анализа двух функций — $\Psi + \Pi = 1$.

Из таблицы следует, что для стали Р2М значение $\Psi + \Pi = 0,68 - 0,80$, т.е. меньше единицы на 0,20 – 0,32. Для стали ЭИ415-Н эта сумма превышает единицу на 0,19. Исходя из литературных источников [4], можно предположить, что отклонения суммы от единицы связаны с погрешностью оценки ресурса по принципу ЛСП.

В [4] экспериментально исследовано соотношение ожидаемой и фактической остаточной долей ресурса в испытаниях, рассчитанных по правилу ЛСП для двух состояний CrMoV-стали — относительно пластичного и относительно хрупкого. Показано, что применительно к вязкому металлу (в нашем случае — сталь Р2М) это правило дает неконсервативный прогноз остаточного ресурса — превышение в 2 – 4 раза. В то же время для относительно хрупкого материала (здесь — сталь ЭИ415) значение $\Pi = 1$ является консервативным критерием, поэтому для прогноза ресурса такого металла рекомендовано [4] вводить повышающий коэффициент, равный двум.

Проведенные в работе сравнительные испытания и расчеты показали, что работоспособность материала обода диска РСД в значительной мере зависит от сочетания невысоких напряжений, сниженных в процессе ползучести, с достаточной длительной прочностью. Поэтому оценка времени уменьшения сплошности в образцах применительно к условиям работы металла в зоне крепления лопаток в ободах диска первой ступени РСД турбин 300 МВт показала отсутствие преимуществ у менее жаропрочной стали

P2M, несмотря на более низкие рабочие напряжения, чем в стали ЭИ415, у которой более высокая длительная прочность.

По предлагаемой методике на каждом этапе нагружения процесс уменьшения сплошности металла моделировали зависимостью долговечности от изменения сплошности для двух образцов: гладкого и образца с особо глубоким острым надрезом, в котором гарантировано хрупкое развитие трещин ползучести. Достоинство такой зависимости, названной диаграммой сплошности, состоит в том, что она может быть получена при каждом уровне действующего напряжения. В связи с этим данный принцип расчета ресурса может применяться для любого вида детали, у которой материал может иметь хрупкие разрушения в условиях ползучести в процессе эксплуатации.

Одновременный анализ величин Ψ и Π для числа пусков менее 300 полезен, поскольку позволяет вносить поправки в оценку ресурса с помощью Π . Расчет ресурса по Π сравнительно прост, поэтому на практике применяется для длительно работающего оборудования. В то же время прогноз по Ψ более правилен — в условиях, когда наблюдается хрупкое разрушение, его можно моделировать образцом с надрезом.

Выводы

Проведена сравнительная расчетно-экспериментальная оценка остаточного ресурса сталей P2M и ЭИ415 двух уровней прочности (Н и В), нагружаемых в течение 300 тыс. ч в условиях, аналогичных тем, в которых работает металл в зоне крепления лопаток в ободке диска первой ступени роторов среднего давления турбин К-300-240 ЛМЗ и ХТЗ, по двум методикам — новой, по которой определяется уменьшение суперсплошности металла Ψ , и традиционной, учитывающей накопление относительной поврежденности (Π).

Новая методика показала, что после 300 тыс. ч работы остаточный ресурс элементов из стали P2M-Н, относительно менее прочной, но более пластичной, составил 150 тыс. ч, у остальных состояний обеих сталей ресурс был более 1000 тыс. ч. В то же время по традиционной методике относительно большая выработка ресурса определена у менее пластичной стали ЭИ415-Н — остаточная долговечность всего 20 тыс. ч, у остальных состояний обеих сталей — более 1000 тыс. ч.

Рассмотрение процесса исчерпания ресурса путем одновременного анализа величины суммы двух функций — $\Psi + \Pi = 1$ — показало, что отклонения ее от единицы связаны с погрешностью оценки ресурса по принципу ЛСП, а следова-

Величины функций Ψ и Π и остаточный ресурс после наработки 300 тыс. ч

The values of the functions Ψ and Π and the residual life after the operating time of 300 thousand hours

Марка стали	Уровень прочности	Ψ	t_{Ψ} , тыс. ч	Π	t_{Π} , тыс. ч	$\Psi + \Pi$
P2M	Н	0,07	150	0,61	≥ 1000	0,68
	В	0,53	≥ 1000	0,27		0,80
ЭИ415	Н	0,22		0,97	20	1,19
	В	0,43		0,57	≥ 1000	1,00

тельно, результат по новой методике следует признать более точным.

Принцип расчета ресурса, когда на каждом этапе нагружения процесс уменьшения сплошности металла моделируют с применением образцов с особо глубоким острым надрезом, в котором гарантировано хрупкое развитие трещин ползучести, может применяться для тех деталей, у которых материал имеет хрупкие разрушения в условиях ползучести в процессе эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резинских В. Ф., Гладштейн В. И., Авруцкий Г. Д. Увеличение ресурса длительно работавших паровых турбин. — М.: Издательский Дом МЭИ, 2007. — 296 с.
2. Кокина Н. Н., Плотинский Л. Е., Голуб Л. В. и др. Марочник стали и сплавов. — М.: ЦНИИТМАШ, 1971. — 484 с.
3. Вебер Х. Ползучесть и особенности повреждения теплоустойчивых ферритных сталей / Сб. Докладов конф. «Продление ресурса ТЭС». — М.: ВТИ, 1994. С. 1 – 30.
4. Viswanathan R., Gehl S. M. Life-Assessment Technology for Power-Plant Components / JOM. 1992. February. P. 34 – 42.
5. СТО 70238424.27.100.005–2008. Основные элементы котлов, турбин и трубопроводов ТЭС. Контроль состояния металла. Нормы и требования. — М.: ИНВЭЛ, 2008. — 685 с.
6. Качанов Л. М. Основы механики разрушения. — М.: Наука, 1974. — 311 с.
7. Гладштейн В. И. Методика прогнозирования длительной прочности сталей и сплавов с помощью диаграммы изменения сплошности при длительном нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 4. С. 55 – 60.
8. Чадек Й. Ползучесть металлических материалов. — М.: Мир, 1987. — 302 с.
9. Шестериков С. А. Длительная прочность и ползучесть металлов. — В сб.: Вопросы долговременной прочности энергетического оборудования. Вып. 230. — Л.: ЦКТИ, 1986. — 123 с.
10. Браун У., Сроули Дж. Испытания высокопрочных металлических материалов на вязкость разрушения при плоской деформации. — М.: Мир, 1972. — 245 с.
11. Гладштейн В. И. Микроповреждаемость металла высокотемпературных деталей энергооборудования. — М.: Машиностроение, 2014. — 364 с.
12. Гольденблатт И. И. Длительная прочность в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1977. — 248 с.
13. Бугай Н. В., Березина Т. Г., Трунин И. И. Работоспособность и долговечность металла энергетического оборудования. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 270 с.

REFERENCES

1. **Rezinskikh V. F., Gladshstein V. I., Avrutskii G. D.** Increase the resource long-term working of steam turbines. — Moscow: Izd. MEI, 2007. — 296 p. [in Russian].
2. **Kokina N. N., Plotinsky L. E., Golub L. V., et al.** Steel and alloy grades reference. — Moscow: TsNIITMASH, 1971. — 484 p. [in Russian].
3. **Weber H.** Creep and peculiarities of damage to teplotekhnichesk ferritic steels / Coll. of Reports of conf. "The life extension of thermal power plant". — Moscow: VTI, 1994. P 1 – 30 [in Russian].
4. **Viswanathan R., Gehl S. M.** Life-Assessment Technology for Power-Plant Components / JOM. 1992. February. P 34 – 42.
5. STO 70238424.27.100.005–2008. The main elements of boilers, turbines and piping TPP. Control of a condition of metal. Norms and requirements. — Moscow: INVÉL, 2008. — 685 p. [in Russian].
6. **Kachanov L. M.** Fundamentals of fracture mechanics. — Moscow: Nauka, 1974. — 311 p. [in Russian].
7. **Gladshstein V. I.** Method of forecasting long-term strength of steels and alloys by means of the diagram of change of continuity at long-term loading / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1996. Vol. 62. N 4. P. 55 – 60 [in Russian].
8. **Chadeck Y.** Creep of metal materials. — Moscow: Mir, 1987. — 302 p. [Russian translation].
9. **Shesterikov S. A.** Long-term strength and creep of metals / In the collection: Issues of long-term strength of power equipment. Vol. 230. — Leningrad: TsKTI, 1986. — 123 p. [in Russian].
10. **Brown W., Srawley G.** Testing of high-strength metal materials for fracture toughness at plane deformation. — Moscow: Mir, 1972. — 245 p. [Russian translation].
11. **Gladshstein V. I.** Micro-Damage of metal of high-temperature details of power equipment. — Moscow: Mashinostroenie, 2014. — 364 p. [in Russian].
12. **Goldenblatt I. I.** Long-term strength in engineering. — Moscow: Mashinostroenie, 1977. — 248 p. [in Russian].
13. **Bugay N. V., Berezina T. G., Trunin I. I.** Serviceability and durability of metal power equipment. — Moscow: Énergoatomizdat. 1994. — 270 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-61-65>

ОБОБЩЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ И СПЛОШНОСТИ ПРИ ОЦЕНКАХ ДОЛГОВЕЧНОСТИ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОСТИ РЕЖИМОВ НАГРУЖЕНИЯ

© Николай Андреевич Махутов

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4; e-mail: kei51@mail.ru

Статья поступила 30 ноября 2018 г. Поступила после доработки 30 ноября 2018 г. Принята к публикации 6 марта 2019 г.

Рассмотрены общеметодические вопросы прочности и долговечности материалов и элементов конструкций при сочетании различных силовых, деформационных и температурных факторов. Многие десятилетия в отечественных и зарубежных лабораторных исследованиях на образцах сложилась ставшая традиционной методология получения исходных кривых длительной и циклической прочности, связывающих разрушающие напряжения со временем или числом циклов. На базе этих кривых с характерными участками и точками переломов, разделяющих области упругого и неупругого (пластических деформаций или деформаций ползучести) деформирования, проводят анализ длительных и циклических повреждений. С использованием простейшего линейного закона суммирования этих повреждений удастся в первом приближении рассчитывать прочность и долговечность при изменяющихся режимах нагружения. Повышение требований к точности расчетов вызывает необходимость перехода от силовых критериев разрушения (в напряжениях σ) к деформационным (в упругих и неупругих деформациях e). При этом появляется возможность построения и использования единого выражения для кривой длительного циклического разрушения (с учетом временного τ и циклического N факторов) и единого длительного циклического повреждения. При таком подходе можно сохранить линейный закон суммирования повреждений, хотя сами повреждения оцениваются как заведомо нелинейные. Статья ориентирована на продолжение обсуждения на страницах журнала наиболее сложных проблем комплексной оценки прочности, ресурса, живучести и безопасности высоко-рисковых объектов техники.

Ключевые слова: прочность; долговечность; повреждения; напряжения; деформация; сплошность материала.

THE GENERALIZED REGULARITIES OF DAMAGEABILITY AND INTEGRITY IN ESTIMATIONS OF THE ENDURANCE IN CONDITIONS OF VARIABILITY OF LOADING REGIMES

© Nikolay A. Makhutov

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Malyy Kharitonievskii per., 4, Moscow, 101990, Russia, e-mail: kei51@mail.ru

Received November 30, 2018. Revised November 30, 2018. Accepted March 6, 2019.

We consider and analyze general methodological issues regarding the strength and endurance (life-time) of the materials and structure elements under a combined effect of various force, deformation and temperature factors. The Journal "Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov" (Industrial laboratory. Diagnostics of materials) has launched systematic publications on this problematic since 2018. For many decades, domestic and foreign laboratory studies have gleaned to a traditional methodology for obtaining initial curves of the long-term and cyclic strength that related the breaking stresses with time or number of cycles. These curves, with the characteristic sections and break points, separating the areas of elastic and inelastic (plastic strain or creep strain) strain, are used in analysis of long-term and cyclic damage. Using the elementary linear law of damage summation, it is possible to calculate at a first approximation the strength and endurance under varying conditions of loading. Stepping up the requirements to the accuracy of calculations necessitates a transition from force fracture criteria (at stresses σ) to deformation criteria (in elastic and inelastic deformations e). Thus, it becomes possible to construct and use a unified expression for the curve of the long-term cyclic fracture (taking into account the temporal τ and cyclic N factors) and a long-term cyclic damage. With such approach it is possible to remain the linear law of damage summation though those damages are obviously nonlinear. The goal of the study is to continue and

support the discussion of the most complex problems of a comprehensive assessment of the strength, resource, survivability and safety of high-risk engineering equipment within the journal pages.

Keywords: strength; life-time; endurance; damages; stresses; strain; integrity of a material.

Введение

В нашем журнале уже опубликован ряд статей по сложным вопросам расчетного и экспериментального [1] определения прочности (σ_k), долговечности (τ_k, N_k) и живучести (l_k) материалов и конструкций при различных сочетаниях сложных i -режимов нагружения — статистического σ , длительного $\sigma(t)$, циклического $N(t)$ с переменными напряжениями $\sigma_i(t)$ и деформациями $\epsilon_i(t)$.

В статье [2] затронуты вопросы начального образования и последующего развития трещин циклического $l(N)$ и длительного $l(\tau, N)$ нагружения с привлечением микромеханики и механики циклического нагружения с учетом структурных особенностей материалов и возникающих «бороздок» по фронту растущих трещин.

В предыдущей (в данном номере журнала) статье В. И. Гладштейна и А. А. Любимова в анализ высокотемпературной долговечности $\tau_k(t)$ вводился показатель повреждаемости, оцениваемый по показателям сплошности $\psi(t)$ и суперсплошности $\Psi(t)$ материала.

Указанные выше факторы и параметры позволяют уточнить и усовершенствовать общие методы расчетно-экспериментального анализа закономерностей накопления повреждений $\Pi(t)$ или циклической долговечности N_k [3].

Построение исходных кривых прочности и долговечности

В анализе прочности, повреждений и долговечности широко применяют известные уравнения и критерии кривых разрушения, предложенные К. Веллером, С. В. Серенсенем, Ю. Н. Работновым, Л. М. Качановым, Л. Коффином, С. Менсоном, А. Гриффитсом, П. Пэрисом.

Эти кривые традиционно связывали с зависимостями предельных (критических) номинальных напряжений по исходному опасному сечению $\sigma_{ок}(\tau_k)$ от времени нагружения τ_k или амплитуды напряжений $\sigma_{ок}(N_k)$ от числа циклов N_k до разрушения (рис. 1). По результатам стандартных испытаний гладких лабораторных образцов строят кривые длительного или циклического разрушения:

$$\sigma_{ок}(\tau_k) = F_{\sigma}\{\tau_k, t\}; \quad \sigma_{ок}(N_k) = F_{\sigma}\{N_k, t\}. \quad (1)$$

На этих кривых выделяют три характерные области:

СД, ГЦ — сверхдлительной (по времени $10^4 \leq \tau_k \leq 10^6$ ч) или гигацикловой ($10^7 \leq N_k \leq 10^{10}$) прочности;

КД, МЦ — кратковременной длительной ($10^{-2} \leq \tau_k \leq 10^2$ ч) или малоцикловой ($10^0 < N_k \leq 10^4$) прочности;

ПД, ПЦ — проектной длительной ($10^2 \leq \tau_k \leq 10^4$ ч) и циклической ($10^4 \leq N_k \leq 10^7$) прочности.

В инженерных и нормативных расчетах прочности на основе (1) величины напряжений $\sigma_{ок}(\tau_k)$ и $\sigma_{ок}(N_k)$ для областей (КД, МЦ), (ПД, ПЦ), (СД, ГЦ) в двойных логарифмических координатах представляются степенными функциями (кривые 1):

$$\{\sigma_{ок}(\tau_k), \sigma_{ок}(N_k)\} = \{C_{\tau}, C_N, \tau_k^{m_{\tau}}, N_k^{m_N}\}, \quad (2)$$

где $C_{\tau}, C_N, m_{\tau}, m_N$ — константы конструкционного материала, определяемые экспериментально. Для области КД, МЦ

$$C_{\tau} = C_N = \sigma_B; \quad 0 \leq \{m_{\tau}, m_N\} \leq 0,05; \quad (3)$$

для области ПД, ПЦ

$$C_{\tau} \approx C_N \approx (0,5 - 0,8)\sigma_B; \quad 0,05 \leq \{m_{\tau}, m_N\} \leq 0,15; \quad (4)$$

для области СД, ГЦ

$$C_{\tau} = \sigma_{дл}, \quad C_N = \sigma_{-1}, \quad \{m_{\tau}, m_N\} = 0. \quad (5)$$

В области КД, МЦ начальное длительное и циклическое нагружение связано с образованием пластических деформаций, вызывающих уменьшение площади поперечного сечения ψ образца, устанавливаемое по кривой статического деформирования и определяющее рост истинных напряжений σ_n по сравнению с условными σ_0 :

$$\sigma_n = \sigma_0 / (1 - \psi). \quad (6)$$

Тогда при стандартном кратковременном однократном ($N_k = 1$) испытании

$$\sigma_{нк} = \sigma_B / (1 - \psi_k) = S_k, \quad (7)$$

где S_k — сопротивление разрыву в шейке ($S_k > \sigma_B$); ψ_k — относительное сужение в шейке ($0 \leq \psi_k \leq 0,7$).

Выражения (2), (3), (7) позволяют построить для участков КД, МЦ и ПД, ПЦ кривые разрушения 2 на рис. 1, для которых параметры $\{m_{\tau}, m_N\}$ возрастают от значений по (3) до значений по (4).

Это дает возможность переходить от предельных расчетов по выражениям (3) и (4) к расчетам по выражению (2) в истинных напряжениях по (4) и (5) с одинаковыми параметрами $C_{\tau}, C_N, m_{\tau}, m_N$, исключив точку перегиба на границе

областей КД, МЦ и ПД, ПЦ. Но в этом случае сохраняется точка перегиба на границе ПД, ПЦ и СД, ГЦ с постоянными величинами $\sigma_{дл}$ и σ_{-1} по выражению (5).

Более общим и экспериментально подтверждаемым [3] является переход от силовой трактовки кривых 1 и 2 на рис. 1 по выражению (1) в напряжениях (силовой критерий) к их деформационной трактовке (кривая 3):

$$e_k(\tau) = F_e[\tau_k, t]; e_{ак}(N_k) = F_e[N_k, t]. \quad (8)$$

При этом истинную деформацию $e_{и}$ представляют в виде двух составляющих (рис. 2):

$$e_{и} = e_{иэ} + e_{ипр}; e_{и} = \ln \frac{1}{1 - \psi}, \quad (9)$$

где $e_{иэ}$ и $e_{ипр}$ — истинные упругая и пластическая деформации.

Для всех областей (КД, МЦ; ПД, ПЦ; СД, ГЦ) приемлемыми оказываются (см. рис. 2) линейная в упругой области ($\sigma \leq \sigma_T$) и степенная в пластической области ($\sigma \geq \sigma_T$) аппроксимации диаграмм деформирования:

$$\sigma = eE \text{ при } \sigma \leq \sigma_T \text{ и } \sigma = \sigma_T(e/e_T)^m \text{ при } \sigma \geq \sigma_T. \quad (10)$$

На основе (8), (9) и по аналогии с (2) можно записать

$$e_{ик}(\tau_k) = e_{икэ}(\tau_k)^{m_{иэ}} + e_{икпр}(\tau_k)^{m_{ипр}}, \quad (11)$$

$$e_{ик}(N_k) = e_{икэ}(N_k)^{m_{Ne}} + e_{икпр}(N_k)^{m_{Np}}, \quad (12)$$

где $m_{иэ}$, $m_{ипр}$, m_{Ne} , m_{Np} — константы материала;

$$e_{икэ} = S_k/E \quad (13)$$

предельная упругая деформация при кратковременном однократном нагружении;

$$e_{икпр} = \ln[1/(1 - \psi_k)] \quad (14)$$

предельная истинная пластическая деформация. При этом величины $m_{ипр} > m_{иэ} \geq m_{и}$; $m_{Np} > m_{Ne} > m_N$. Выражение (12) использовано в нормах расчета на циклическую прочность [4].

Если принять, что величины S_k и ψ_k в выражениях (13) и (14) зависят от τ , то их введение в выражения (11) и (12) позволит вести расчет длительной циклической прочности [3]:

$$e_{ик}(\tau_k, N_k) = F_{\tau, N} \{ \psi_k(\tau_k), S_k(\tau_k), (m_{Ne}, m_{Np}, m_{иэ}, m_{ипр}) \}. \quad (15)$$

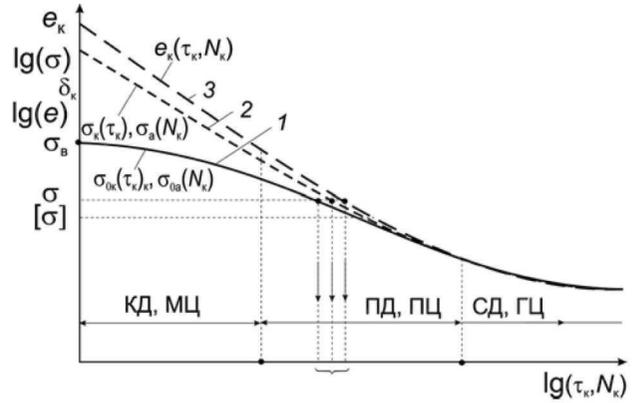


Рис. 1. Форма и параметры кривых длительной и циклической прочности и долговечности

Fig. 1. The shape and parameters for the curves of the long-term and cyclic strength and endurance

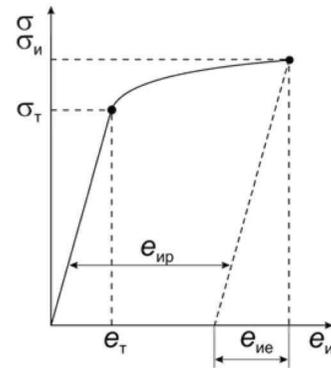


Рис. 2. Кривая статического (исходного) деформирования

Fig. 2. Static (initial) deformation curve

Выражения (12) и (15) дают возможность построить расчетные кривые прочности и долговечности (см. рис. 1): для N_k — в диапазоне от 10^0 до 10^{10} , для τ_k — в диапазоне от 10^{-2} до $3 \cdot 10^5$ ч.

Выражения (1) – (15) экспериментально подтверждены при длительных и циклических испытаниях по моменту образования на гладких образцах трещин протяженностью по поверхности 0,5 – 1 мм. При этом в случае циклического нагружения

$$N_0 = K_T N_k^{m_T}, \quad (16)$$

где N_0 — число циклов до образования трещины; N_k — число циклов до окончательного разрушения; K_T , m_T — константы материала. По данным [3] для конструкционных сталей $K_T \approx 0,51$ и $m_T = 1,04$. С увеличением N_0 отношение N_0/N_k растет, т.е. доля живучести образца с трещиной сокращается от 0,5 до 0,04.

Анализ повреждаемости и сплошности

Приведенные выше результаты могут быть использованы для расчетной оценки повреждений d . В общем случае в расчет d вводят два типа повреждений — длительные статические и циклические:

$$d_{\tau} = \tau_i/\tau_k; \quad d_N = N_i/N_k. \quad (17)$$

Для температур $t < 0,25 - 0,30$ от температуры плавления $t_{пл}$ [4], когда отсутствуют выраженные эффекты ползучести и длительных повреждений ($d_{\tau} = 0$), основными оказываются циклические повреждения d_N . Для относительных температур $0,3 \leq t/t_{пл} < 0,7$ при небольшом числе циклов определяющим являются статические повреждения d_{τ} .

В инженерной практике для повышенных температур используют закон линейного суммирования повреждений:

$$d = d_{\tau} + d_N = 1. \quad (18)$$

Выражение (18) экспериментально подтверждено [3, 5] для случаев одночастотного и двухчастотного циклического нагружений при комнатной и высоких температурах, когда к повреждению $d_{Nн}$ от основного низкочастотного процесса добавлялись повреждения $d_{Nв}$ от высокочастотной составляющей:

$$d_n = d_{Nн} + d_{Nв}. \quad (19)$$

Эксперименты и практика эксплуатации конструкций при повышенных температурах и сложных спектрах нагружения показывают, что условие (18) при отдельной оценке d_{τ} и d_N по выражениям (2) – (5) не оправдывается ($0,2 \leq d \leq 1,3$).

Если повреждения d_{τ} и d_N определять уточненно с использованием выражений (6), (7), погрешности в оценках d сокращаются ($0,4 \leq d \leq 1,2$).

Существенное уточнение в оценках d достигается [3], когда за основу принимается выражение (15); при этом справедливость линейного суммирования повреждений повышается ($0,7 \leq d \leq 1,1$).

Если построить единую кривую длительной циклической прочности по выражениям (12) и (15), то можно ограничиться только расчетом d_N по (17). Но при этом фактор времени τ будет введен в расчет N_k по (12). Из этого следует, что простое по форме линейное суммирование повреждений (18) является существенно нелинейным в силу сложной (обычно степенной) связи между напряжениями σ_k и деформациями со временем

τ_k или числом циклов N_k по выражениям (2), (8), (11), (12), (15).

Дополнительно повысить точность определения длительной и циклической долговечности и повреждений можно путем введения еще одного вида повреждений \bar{d} на структурно-механическом уровне, предложенного Л. М. Качановым, Ю. Н. Работновым [6, 7]. Это повреждение использовано в статье В. И. Гладштейна и А. А. Любимова.

В таком случае повреждения d_{τ} означают образование микротрещин $l(\tau)$ и нарушение сплошности материала ω , ведущих к дополнительному увеличению напряжений:

$$\sigma_{\omega} = \sigma_n/(1 - \omega), \quad (20)$$

где ω — потеря опасного сечения за счет несплошностей ω .

Выражение (20) справедливо для хрупких разрушений малоэластичных материалов. Для пластичных конструкционных материалов роль ω сравнительно невелика. Вместе с тем, как показано в статье В. И. Гладштейна и А. А. Любимова, величину ω или ψ можно вводить для учета как начальных макродефектов (типа острых надразрывов), так и исходных технологических макродефектов, а также растущих при нагружении макротрещин. Но более апробированным в лабораторных исследованиях является использование уравнений и критериев линейной и нелинейной механики разрушения [1 – 4, 8].

Заключение

Дальнейшие комплексные исследования, методические и практические разработки в направлении обоснования прочности, долговечности, живучести и безопасности объектов атомной, тепловой энергетики, авиационной и ракетной техники [3, 9 – 11] с учетом сложных режимов термомеханического нагружения и процессов накопления длительных и циклических повреждений остаются актуальными и в дальнейшем будут находить отражение на страницах нашего журнала.

Финансирование

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н. А. Комплексные исследования процессов разрушения материалов и конструкций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 11. С. 46 – 51.
2. Туманов Н. В. Устойчивый рост усталостных трещин: микромеханизм и математическое моделирование / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 11. С. 52 – 69.

3. **Махутов Н. А.** Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
4. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с.
5. **Гаденин М. М.** Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 50 – 60.
6. **Качанов Л. М.** Основы механики разрушения. — М.: Наука, 1974. — 311 с.
7. **Работнов Ю. Н.** Ползучесть элементов конструкций. — М.: Наука, 1966. — 752 с.
8. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Неганов Д. А.** Риски и безопасность энергетического оборудования / Электрические станции. 2017. № 2. С. 2 – 9.
9. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Москвичев В. В. и др.** Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций. — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
10. **Махутов Н. А., Рачук В. С., Гаденин М. М. и др.** Прочность и ресурс ЖРД. Исследования напряжений и прочности ракетных двигателей. — М.: Наука, 2011. — 525 с.
11. **Махутов Н. А., Рачук В. С., Гаденин М. М. и др.** Напряженно-деформированные состояния ЖРД. — М.: Наука, 2013. — 646 с.
2. **Tumanov N. V.** Stable growth of fatigue cracks: micromechanism and mathematical modelling / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 11. P 52 – 69 [in Russian].
3. **Makhutov N. A.** Strength and safety: fundamental and applied researches. — Nivosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
4. Strength calculation norms for equipment and pipelines of nuclear engine installations. — Moscow: Énergoatomizdat, 1989. — 525 p. [in Russian].
5. **Gadenin M. M.** Research of amplitudes strains ratio effect at two-frequency cyclic loading / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 12. P 50 – 60.
6. **Kachanov L. M.** Fracture mechanics bases. — Moscow: Nauka, 1974. — 311 p. [in Russian].
7. **Rabotnov Yu. N.** Creep of structures parts. — Moscow: Nauka, 1966. — 752 p. [in Russian].
8. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Neganov D. A.** Risks and safety of a power-generating equipment / *Élekt. Stantsii.* 2017. N 2. P 2 – 9 [in Russian].
9. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Moskvichov V. V., et al.** Local criteria of strength, resource and survivability of aviation structures. — Nivosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
10. **Makhutov N. A., Rachuk V. S., Gadenin M. M., et al.** Strength and resource of liquid-fuel rocket engines. — Moscow: Nauka, 2011. — 525 p. [in Russian].
11. **Makhutov N. A., Rachuk V. S., Gadenin M. M., et al.** Stress-strain states of liquid-fuel rocket engines. — Moscow: Nauka, 2013. — 646 p. [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-66-74>

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЦ СТАДИИ УСТОЙЧИВОГО РОСТА ТРЕЩИНЫ УСТАЛОСТИ И ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ПЭРИСА

© Евгений Ростиславович Голубовский*, Михаил Евгеньевич Волков, Николай Михайлович Эммаусский

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, Россия; 111116, Москва; ул. Авиамоторная, д. 2; *e-mail: golubovskiy@ciam.ru, mevolkov@ciam.ru

Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 11 декабря 2018 г. Принята к публикации 4 июня 2019 г.

Представлены метод и процедуры оценки границ второй стадии кинетической диаграммы трещиностойкости, формирования выборки в пределах этих границ и определения по этой выборке параметров C и n уравнения Пэриса. Необходимость разработки метода обусловлена отсутствием правил и процедур точного определения границ второй стадии в действующих стандартах и нормативных документах (НД). Сформулированный метод обеспечивает заданную точность определения числа циклов, соответствующего длине трещины усталости на верхней границе второй стадии, полученного при численном интегрировании уравнения Пэриса с найденными значениями параметров C и n . Предложенный метод основан на применении двух критериев — R^2 и χ . Статистический критерий R^2 характеризует степень отклонения экспериментальных данных от линейного участка кинетической диаграммы трещиностойкости. Параметрический критерий χ определяет уровень точности параметров C и n уравнения Пэриса. Этот уровень задается путем сравнительной оценки экспериментальной и расчетной длин трещины l , а также числом циклов N , полученных при интегрировании уравнения Пэриса в пределах установленных нижней и верхней границ интервала устойчивого роста трещины усталости. Применение метода показано на примере экспериментальных данных, полученных при испытаниях образцов из титанового сплава ВТ9, никелевого деформируемого сплава ЭИ437БУ и гранулированного никелевого сплава ЭП741НП (гранулы до 140 мкм) при комнатной и повышенных температурах. Применение метода свидетельствует о том, что экспериментальные и расчетные кривые $l - N$, полученные численным интегрированием уравнения Пэриса, расходятся на величину менее заданного значения критерия $\chi \leq 3\%$, что отличается от найденных согласно НД.

Ключевые слова: скорость роста трещины усталости; кинетическая диаграмма трещиностойкости (КДТ); метод определения границ стадии устойчивого роста трещины; параметры C и n уравнения Пэриса.

A METHOD FOR DETERMINATION OF THE BOUNDARIES OF THE STAGE OF STEADY FATIGUE CRACK GROWTH AND PARAMETERS OF PARIS EQUATION

© Evgeny R. Golubovskiy, Mikhail E. Volkov, Nikolay M. Emmauskiy

Central Institute of Aviation Motors, Aviamotornaya ul., 2, Moscow, 111116, Russia; *e-mail: golubovskiy@ciam.ru, mevolkov@ciam.ru

Received June 13, 2018. Revised December 11, 2018. Accepted June 4, 2019.

A method and procedures for determining the boundaries of the second stage of the kinetic crack resistance diagram or fracture toughness kinetic diagram, sample formation within the aforementioned boundaries and determination of the parameters C and n of the Paris equation from the sample are presented. The necessity of developing the method is attributed to the lack of rules and procedures for accurate determination of the boundaries of the second stage in the current standards and regulatory document (RD). The proposed method provides a given accuracy of determination of the number of cycles corresponding to the length of the fatigue crack at the upper boundary of the second stage obtained by numerical integration of the Paris equation with the found values of the parameters C and n . The developed method is based on the application of two criteria R^2 and χ . Statistical criterion R^2 characterizes a degree of deviation of the experimental data from the linear fragment of the kinetic fracture toughness diagram. Parametric criterion χ specifies the level of accuracy of the parameters C and n of the Paris equation. This level is set through a comparative evaluation of the experimental and calculated crack length l and the number of cycles N , obtained by integration of the Paris equation within the specified lower and upper limits of the interval of the stable growth of fatigue crack. Application of the method is shown by the

example of the experimental data obtained when testing samples of VT9 titanium alloy, deformable nickel alloy EI437BU and granular nickel alloy EP741NP (granules up to 140 μm) at room and elevated temperatures. Application of the method indicates that the experimental and calculated curves “ $l - N$ ” obtained by numerical integration of the Paris equation differ by less than the specified value of the criterion $\chi \leq 3\%$, in contrast to the results obtained in accordance to the recommendations of the regulatory documents.

Keywords: fatigue crack growth rate; kinetic crack resistance diagram; a method for determining the boundaries of the stage of stable crack growth; parameters C and n of the Paris equation.

Введение

Одним из определяющих факторов, которые необходимо учитывать при установлении ресурса основных деталей авиационных двигателей (дисков, валов, корпусов из никелевых и титановых сплавов и высокопрочных сталей), является сопротивление материала детали развитию усталостной трещины. В качестве такого фактора рассматривается скорость развития трещины усталости (СРТУ) на стадии ее устойчивого роста (вторая стадия) кинетической диаграммы трещиностойкости (КДТ) (рис. 1), которая описывается уравнением Пэриса – Эрдогана:

$$dl/dN = C(\Delta K)^n, \tag{1}$$

или после логарифмирования —

$$\log (dl/dN) = \log C + n \log \Delta K, \tag{1'}$$

где l — длина трещины; N — число циклов нагружения; ΔK — размах коэффициента интенсивности напряжений.

Параметры уравнения C и n определяются методом наименьших квадратов по выборке экспериментальных значений $\{(dl/dN)_i; (\Delta K)_i\}$, которые находятся в пределах границ $\{(dl/dN)_{\min}; (\Delta K)_{\min}\}$ и $\{(dl/dN)_{\max}; (\Delta K)_{\max}\}$ (см. рис. 1).

В результате интегрирования уравнения (1) в интервале $\{\Delta K_{\min}; \Delta K_{\max}\}$ определяется число циклов, в течение которых трещина достигнет критической длины $l_{\text{крит}}$, регламентированной НД. Точность определения указанного числа циклов при интегрировании зависит от значений параметров C и n , а точность определения этих параметров — от выборки экспериментальных значений, ограниченной нижней (min) и верхней (max) границами второй стадии. Таким образом, точность определения границ $\{(dl/dN)_{\min}; (\Delta K)_{\min}\}$ и $\{(dl/dN)_{\max}; (\Delta K)_{\max}\}$ обусловлена объемом и представительностью выборки экспериментальных значений $\{(dl/dN)_i; (\Delta K)_i\}$, по которой определяются параметры C и n .

В работах [1, 2] детально рассмотрены результаты унификации методов испытаний на трещиностойкость за последние 50 лет и сформулированы проблемные вопросы, связанные с инженерным применением критериев механики трещин. Однако до настоящего времени вопросы точного определения границ второй стадии не рассматривались в соответствующих нормативных документах (НД) [3 – 6]. Например, в [4] отмечается, что вторая стадия кинетической диаграммы находится в границах $10^{-5} < dl/dN < 10^{-3}$ мм/цикл, т.е. границы начала и конца вто-

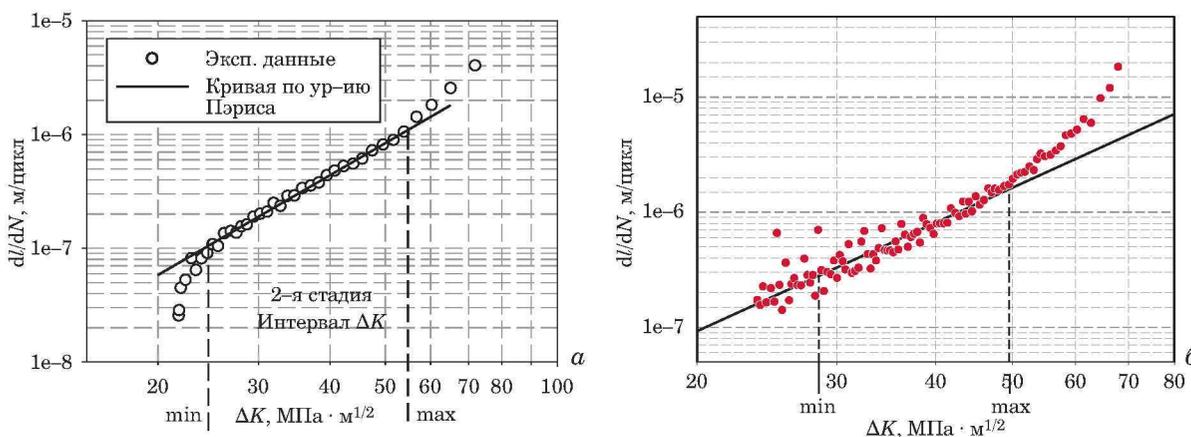


Рис. 1. Типы КДТ: *a* — классическая, *б* — реальная экспериментальная; точки — экспериментальные значения, сплошная линия — аппроксимирующая кривая по уравнению Пэриса в пределах второй стадии; пунктирные линии (min и max) — границы второй стадии

Fig. 1. Types of kinetic crack resistance diagram: *a* — classic; *b* — real experimental; points — experimental values; solid line — approximating curve obtained according to the Paris equation within the limits of the second stage; dotted lines (min and max) — boundaries of the second stage

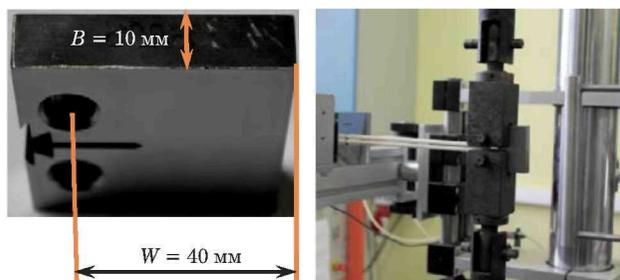


Рис. 2. Компактный образец (а) и испытания образца на СРТУ (б) на сервогидравлической машине LFBV-100

Fig. 2. Compact specimen (a) and specimen tests for FCG (b) on a LFBV-100 servohydraulic machine

рой стадии кинетической диаграммы обозначены ориентировочно. В работе [7] предложен способ определения границ второй стадии и формирования выборки в рамках этих границ, но он, по нашему мнению, не отражает статистической природы формирования выборки экспериментальных данных $\{(dl/dN)_i; (\Delta K)_i\}$ в указанных границах.

С учетом перечисленных выше обстоятельств в данной работе предложен метод определения с заданной точностью границ второй стадии, формирования выборки экспериментальных значений $\{(dl/dN)_i; (\Delta K)_i\}$ в пределах этих границ и определения параметров C и n уравнения (1) с применением статистического R^2 и параметрического χ критериев.

Ниже показаны процедуры формирования общей выборки $\{(dl/dN)_i; (\Delta K)_i\}$ по результатам испытаний на СРТУ компактного образца с начальной трещиной (рис. 2) при внецентренном циклическом нагружении. Методика испытаний подробно изложена в работе [8].

Метод обработки результатов

В результате испытаний образца с начальной трещиной l_0 [$l_0 = (l_{\text{надреза}} + l_{\text{нач.трещ.}})$] при постоянных температуре ($T = \text{const}$) и размахе приложенной нагрузки ($\Delta P = \text{const}$) с постоянным коэффициентом асимметрии $R(P) = P_{\text{min}}/P_{\text{max}} = \text{const}$ в соответствии с требованиями стандартов [3 – 6] получают (рис. 3) зависимость длины трещины усталости l_k от числа циклов нагружения N_k :

Номер измерения k	Длина трещины l_k	Число циклов N_k
0	l_0	$N_0 = 0$
1	l_1	N_1
2	l_2	N_2
...
m	l_m	N_m

Здесь $k = 0, 1, 2, \dots, m$ — порядковый номер измерения длины трещины в образце и соответствующее ему число циклов N_k ; N_m — число цик-

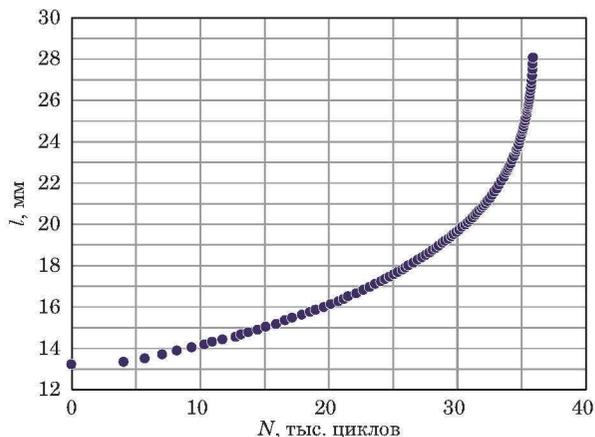


Рис. 3. Выборка результатов измерения длины трещины усталости в зависимости от числа циклов нагружения при испытании компактного образца с начальной трещиной l_0 на СРТУ

Fig. 3. Sampling of fatigue crack length measurements as a function of the number of loading cycles during the FCG test of the compact specimen with the initial crack

лов, соответствующее разрушению образца или соответствующее заданной в испытаниях длине трещины l_m .

Полученные результаты (см. рис. 3) используют для определения значений скорости роста трещины (dl/dN) и размаха коэффициента интенсивности напряжений (ΔK) для каждого интервала между двумя результатами измерений с номерами k и $k + 1$.

Экспериментальные значения $(dl/dN)_i$ и ΔK_i вычисляют по формулам [4 – 6]:

$$(dl/dN)_i = (\Delta l_i)/(\Delta N_i), \quad (2)$$

$$\Delta K_i = \frac{\Delta P(2 + \alpha_i)}{B\sqrt{W}(1 - \alpha_i)^{3/2}} \times$$

$$\times (0,886 + 4,64\alpha_i - 13,32\alpha_i^2 + 14,72\alpha_i^3 - 5,6\alpha_i^4), \quad (3)$$

где B — толщина образца; W — ширина образца; $\alpha_i = W/l_i$; $l_i = (l_k + l_{k+1})/2$; $\Delta l_i = (l_{k+1} - l_k)$; $\Delta N_i = (N_{k+1} - N_k)$, ($i = 1, 2, \dots, m$; $i = k + 1$).

Экспериментальные данные, полученные при испытании образца на СРТУ, и результаты их первичной обработки по формулам (2), (3) представлены в табл. 1.

В качестве критерия R^2 использовали величину r^2 («коэффициент корреляции» в программе Sigma Plot), или R^2 («коэффициент детерминированности» в приложении MS Excel в ОС Windows 7 – 10), которая определяется как

$$R^2 = 1 - \Sigma_1/\Sigma_2, \quad (4)$$

$$\text{где } \Sigma_1 = \sum_j (Y_j - y_j)^2; \Sigma_2 = \sum_j Y_j^2 - \frac{1}{m} \left(\sum_j Y_j \right)^2$$

(m — объем выборки экспериментальных дан-

ных, по которой находят значения коэффициентов $\log C$ и n уравнения регрессии (1'); $Y_j = \log (dl/dN)_i$ — экспериментальное значение; $y_j = \log (dl/dN)_i$ — расчетное значение, полученное из уравнения (1') с численными коэффициентами $\log C$ и n .

Следует отметить, что Σ_1 представляет собой сумму квадратов отклонений экспериментальных точек $\{\log (dl/dN)_j; \log (\Delta K)_j\}$ от уравнения регрессии (1'), представленного в виде прямой в логарифмической системе координат. Эта же сумма используется при оценке выборочной дисперсии $D(Y_j)$, характеризующей отклонение экспериментальных данных от уравнения регрессии [9]:

$$D(Y_i) = \frac{1}{m-d-1} \sum_{j=1}^m (Y_i - y_i)^2, \quad (5)$$

где d — количество значимых коэффициентов регрессии.

Как следует из соотношений (4), область изменения критерия R^2 находится в пределах $0 \leq R^2 \leq 1$, т.е. чем точнее регрессия (1') аппроксимирует экспериментальные данные, тем ближе значение критерия R^2 к единице.

В качестве параметрического критерия χ используется параметр точности определения значений коэффициентов C и n уравнения (1):

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

где $\Delta N_{\text{экс}} = N_{\text{max}}^{\text{экс}} - N_{\text{min}}^{\text{экс}}$, $\Delta N_{\text{расч}} = N_{\text{max}}^{\text{расч}} - N_{\text{min}}^{\text{расч}}$.

Значения $N_{\text{max}}^{\text{экс}}$, $N_{\text{min}}^{\text{экс}}$ находят из первичной экспериментальной кривой $l_i - N_i$ для границ интервала второй стадии (см. табл. 1), $N_{\text{max}}^{\text{расч}}$, $N_{\text{min}}^{\text{расч}}$ — методом численного интегрирования уравнения (1) с установленными значениями параметров C и n для границ интервала второй стадии. Параметр χ представляет собой количественную оценку расхождения расчетной и экспериментальной кривой в точке кинетической

диаграммы, соответствующей верхней границе интервала второй стадии. В данном случае принято, что эта оценка не должна превышать 3 %, т.е. $\chi \leq 3 \%$ (значение параметра χ задается в зависимости от условий конкретной поставленной задачи).

Для определения нижней и верхней границ интервала второй стадии выполняют следующие процедуры.

1. По общей выборке объемом m (см. табл. 1) определяют значения параметров C и n методом наименьших квадратов (с применением приложения Excel или программы Sigma Plot), и для этой выборки (табл. 2) регистрируют величину $R^2(m)$.

2. Из общей выборки исключают экспериментальное значение с номером $i = 1$, а для оставшейся выборки объемом $(m - 1)$ определяют значения C , n и R_i^2 , которое сравнивают с предыдущим. Если $R_{i=1}^2 = R^2(m - 1) \geq R^2(m)$, то повторяют процедуру исключения данных следующего номера $i = 2$ из выборки объемом $(m - 1)$ и определения C , n и $R_{i=2}^2 = R^2(m - 2)$. Эту процедуру исключения экспериментальных значений с последующими номерами повторяют последовательно до тех пор, пока не будет выполнено соотношение $R_p^2 \leq R_{p-1}^2$. Таким образом, будет определена нижняя (минимальная) граница — экспериментальное значение с номером $i = p - 1$.

3. Для определения верхней границы используют выборку, которая сформирована после определения нижней границы. Из этой выборки исключают экспериментальное значение с номером $i = m$. Для оставшейся выборки находят значение $R_{i=m}^2$ и сравнивают его с предыдущим R_{p-1}^2 . Эти итерации повторяют до тех пор, пока не будет выполнено соотношение $R_q^2 \leq R_{q-1}^2$. Таким образом, будет определена верхняя (максимальная) граница — экспериментальное значение с номером $i = q - 1$.

Таблица 1. Экспериментальные данные и результаты их обработки

Table 1. Experimental data and results of their processing

k	l_k	N_k	i	Δl_i	ΔN_i	$(dl/dN)_i = \Delta l_i / \Delta N_i$	l_i	N_i	ΔK_i
0	l_0	$N_0 = 0$	—	—	—	—	—	—	—
1	l_1	N_1	1	Δl_1	ΔN_1	$\Delta l_1 / \Delta N_1$	l_1	N_1	ΔK_1
2	l_2	N_2	2	Δl_2	ΔN_2	$\Delta l_2 / \Delta N_2$	l_2	N_2	ΔK_2
...
...	l_{min}	N_{min}	$(dl/dN)_{\text{min}}$	l_{min}	N_{min}	$(\Delta K)_{\text{min}}$
...
...	l_{max}	N_{max}	$(dl/dN)_{\text{max}}$	l_{max}	N_{max}	$(\Delta K)_{\text{max}}$
...
m	l_m	N_m	m	Δl_m	ΔN_m	$\Delta l_m / \Delta N_m$	l_m	N_m	ΔK_m

Таблица 2. Результаты выполнения процедур пп. 1 – 4 при обработке выборки экспериментальных данных $[(dl/dN)_i; \Delta K_i]$ **Table 2.** The results of accomplishing the procedures 1 – 4, when processing the experimental data sample $[(dl/dN)_i; \Delta K_i]$

Наименование процедуры	Номер итерации в процедуре	Объем выборки	A^*	B^*	$C, \times 10^{-13}$	n	Значение R^{2**}	$\chi, \%$
Определение R^2 и параметров $\log C$ и n для нижней (min) границы КДТ	1	122	0	—	2,227	4,552	$R^2(1)_1 = 0,9696$	6,33
	2	121	1	—	2,658	4,499	$R^2(1)_2 = 0,97532$	—
	3	120	2	—	—	—	$R^2(1)_3 = 0,97530$ $R^2(1)_3 \leq R^2(1)_2$	—
Определение верхней (max) границы КДТ	1	121	—	0	2,658	4,499	$R^2(2)_1 = 0,97532$	—
	2	120	—	1	—	—	$R^2(2)_2 = 0,9771$	—
	3	119	—	2	—	—	$R^2(2)_3 = 0,9781$	—
	4	118	—	3	—	—	$R^2(2)_4 = 0,9783$	—
	5	117	—	4	—	—	$R^2(2)_5 = 0,9787$	—
	6	116	—	5	—	—	$R^2(2)_6 = 0,9789$	—
	7	115	—	6	—	—	$R^2(2)_7 = 0,9790$	—
	8	114	—	7	—	—	$R^2(2)_8 = 0,9791$	—
	9	113	—	8	—	—	$R^2(2)_9 = 0,9792$	—
	10	112	—	9	—	—	$R^2(2)_{10} = 0,9795$	—
	11	111	—	10	7,408	4,148	$R^2(2)_{11} = 0,9797$	—
	12	110	—	11	—	—	$R^2(2)_{12} = 0,9796$ $R^2(2)_{12} \leq R^2(2)_{11}$	—
Результаты интегрирования	—	111	1	10	7,408	4,148	$R^2(2)_{11} = 0,9797$	1,72
Результаты по ОСТ 1 92127–90	—	95	1	26	14,65	3,910	0,9696	4,26

* A — количество исключенных значений снизу из исходной выборки; B — количество исключенных значений сверху из исходной выборки.

** Значения $R^2(1)_j$ соответствуют значениям критерия R^2 с исключением точек снизу при определении нижней границы второй стадии, а $R^2(2)_j$ — с исключением точек сверху при определении верхней границы второй стадии.

4. По оставшейся выборке экспериментальных данных с номерами i (где $i = p - 1, p, p + 1, \dots, q - 1$) определяют параметры C и n . В результате численного интегрирования уравнения (1) с шагом $\Delta l = 0,1$ мм в пределах установленных нижней и верхней границ получают расчетную кривую $l - N$. Эту кривую сравнивают с экспериментальной кривой и определяют значение критерия χ по формуле (4). Если $\chi > 3 \%$, то с оставшейся выборкой вновь последовательно выполняют процедуры по пп. 2 и 3 до тех пор, пока критерий χ не будет иметь значение $\chi \leq 3 \%$.

Таким образом, в результате выполнения процедур по пп. 1 – 4 находят экспериментальные значения нижней $\{(dl/dN)_{\min}; (\Delta K)_{\min}\}$ и верхней $\{(dl/dN)_{\max}; (\Delta K)_{\max}\}$ границ второй стадии, т.е. формируют выборку, по которой определяют значения параметров C и n уравнения Пэриса с заданным уровнем точности.

Полученные результаты и их обсуждение

Приведем результаты применения детальных процедур предложенного метода на примере испытаний на СРТУ компактного образца (см.

рис. 2) из титанового сплава ВТ9 [10]. Кроме того, покажем результаты определения границ второй стадии и значений параметров C и n с помощью данного метода для образцов из никелевого деформируемого сплава ЭИ437БУ [10] и никелевого гранулированного сплава ЭП741НП (гранулы до 140 мкм) [10].

Размеры образца из сплава ВТ9 — $52 \times 50 \times 10$ мм, $l_0 = 13,84$ мм, $l_{\text{надреза}} = 12$ мм; режим испытаний $T = 20$ °С; $R(P) = 0,1$; $P_{\max} = 4,5$ кН; $f = 5$ Гц.

Начальную трещину на образце выращивали на высокочастотной испытательной машине Amsler-100. Испытания на СРТУ проводили на сервогидравлической машине LFV-100 с регистрацией изменения длины трещины в процессе испытаний по датчику раскрытия трещины (датчик податливости — тип EP 3548 COD) и с использованием штатного пакета программ DION-ΔK. До начала испытаний образца с начальной трещиной l_0 датчиком податливости задавали шаг регистрации удлинения трещины $\Delta l_i \geq 0,1$ мм в процессе испытаний и вводили значение конечной длины трещины $l_m = 30,5$ мм,

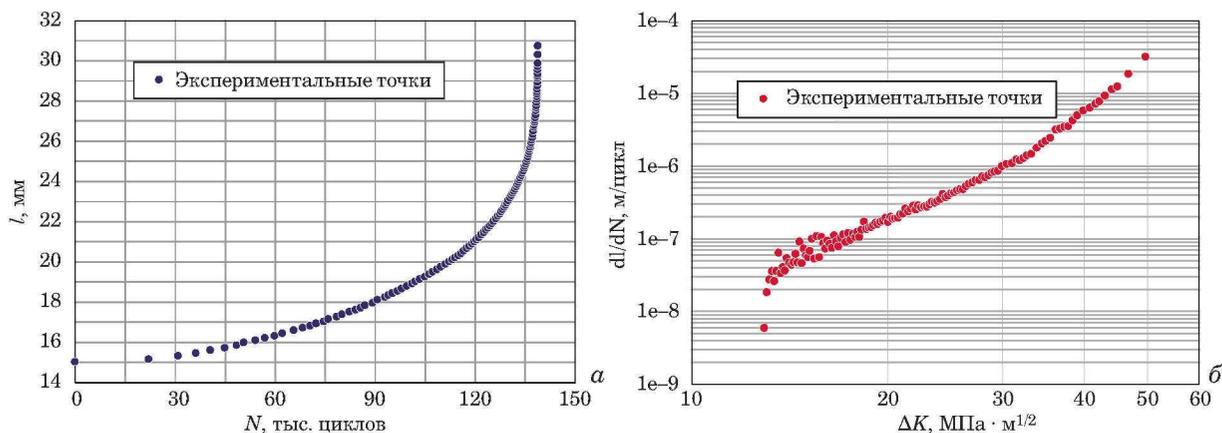


Рис. 4. Экспериментальные зависимости длины трещины от числа циклов нагружения (а) и скорости роста трещины от размаха КИН (б)

Fig. 4. Experimental dependences of the crack length on the number of loading cycles (a) and crack growth rate on the stress intensity amplitude (b)

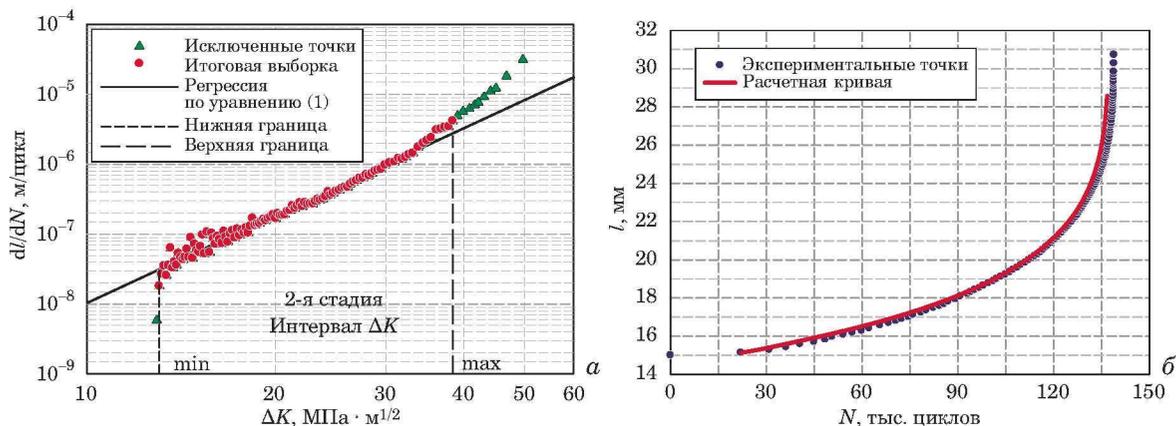


Рис. 5. КДТ — регрессия по уравнению (1) для второй стадии (а) и экспериментальная и расчетная кривые $l - N$ (б) для сплава VT9 ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 5\text{ Гц}$, $P_{\text{max}} = 4,5\text{ кН}$, $R(P) = 0,1$, $\log C = -12,130$, $n = 4,148$, $\Delta K_{\text{min}} = 13,05\text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $\Delta K_{\text{max}} = 38,45\text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $R^2 = 0,9797$, $\chi = 1,72\%$)

Fig. 5. Kinetic crack-resistance diagram: regression according to the equation (1) for the second stage (a) and experimental and calculated curves “ $l - N$ ” (b) Ti-based VT9 alloy ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 5\text{ Hz}$, $P_{\text{max}} = 4.5\text{ kN}$, $R(P) = 0.1$, $\log C = -12.130$, $n = 4.148$, $\Delta K_{\text{min}} = 13.05\text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, $\Delta K_{\text{max}} = 38.45\text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, $R^2 = 0.9797$, $\chi = 1.72\%$)

при котором испытание образца должно останавливаться (если образец не разрушался ранее).

На рис. 4, а в координатах $l_k - N_k$ приведены результаты регистрации длины трещины l_k в зависимости от числа циклов нагружения N_k в процессе испытаний этого образца на СРТУ. На рис. 4, б в координатах $(dl/dN)_i - \Delta K_i$ представлена вся выборка экспериментальных значений скорости роста трещины усталости $(dl/dN)_i$ и соответствующие им величины размаха КИН ΔK_i (см. табл. 1), полученные обработкой данных рис. 4, а по формулам (2), (3). Объем выборки экспериментальных значений $(dl/dN)_i$; ΔK_i , которые нанесены на рис. 4, б, составляет $m = 122$ (т.е. $i = 1, 2, \dots, 122$).

В табл. 2 приведены результаты применения процедур, перечисленных в пп. 1 – 4, для этого образца. Здесь определены нижняя и верхняя границы второй стадии с исключением нижних и верхних точек из общей выборки. Исключенные точки показаны на рис. 5, а (зеленые треугольники). Сформирована выборка по оставшемуся массиву данных (объемом $m_1 = 111$ точек), по которой найдены значения C и n , построен линейный участок второй стадии КДТ (см. рис. 5, а). Методом численного интегрирования уравнения (1) с шагом $\Delta l = 0,1$ построена расчетная кривая $l - N$ (на рис. 5, б показана красным цветом).

Результаты определения критерия χ (см. табл. 2), проиллюстрированные на рис. 5, б, свидетельствуют о том, что расхождение между экс-

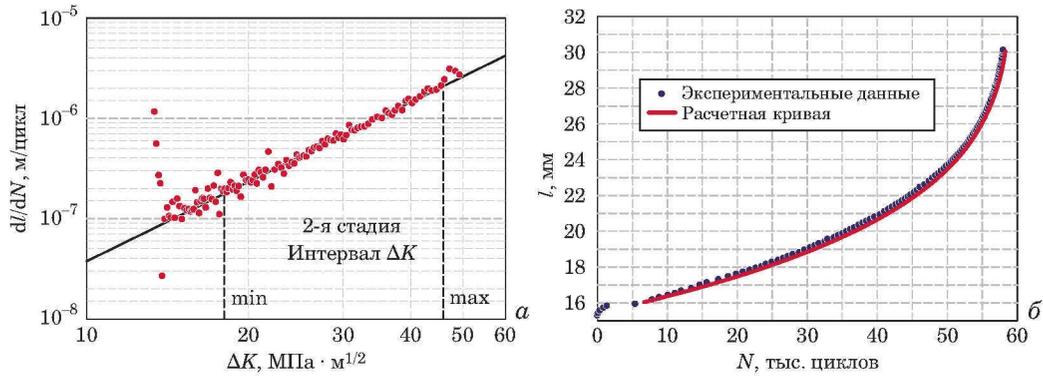


Рис. 6. Результаты обработки экспериментальных данных по СРТУ титанового сплава ВТ9: $T = 400^\circ\text{C}$; $f = 5$ Гц; $P_{\max} = 4,5$ кН; $R(P) = 0,1$; $\log C = -9,976$; $n = 2,582$; $\Delta K_{\min} = 17,82$ МПа \cdot м 0,5 ; $\Delta K_{\max} = 46,34$ МПа \cdot м 0,5 , $R^2 = 0,9766$; $\chi = 0,48$ %

Fig. 6. The results of experimental data processing for cyclic crack resistance of a VT9 Ti-based alloy: $T = 400^\circ\text{C}$; $f = 5$ Hz; $P_{\max} = 4.5$ kN; $R(P) = 0.1$; $\log C = -9.976$; $n = 2.582$; $\Delta K_{\min} = 17.82$ MPa \cdot m $^{0.5}$; $\Delta K_{\max} = 46.34$ MPa \cdot m $^{0.5}$; $R^2 = 0.9766$; $\chi = 0.48$ %

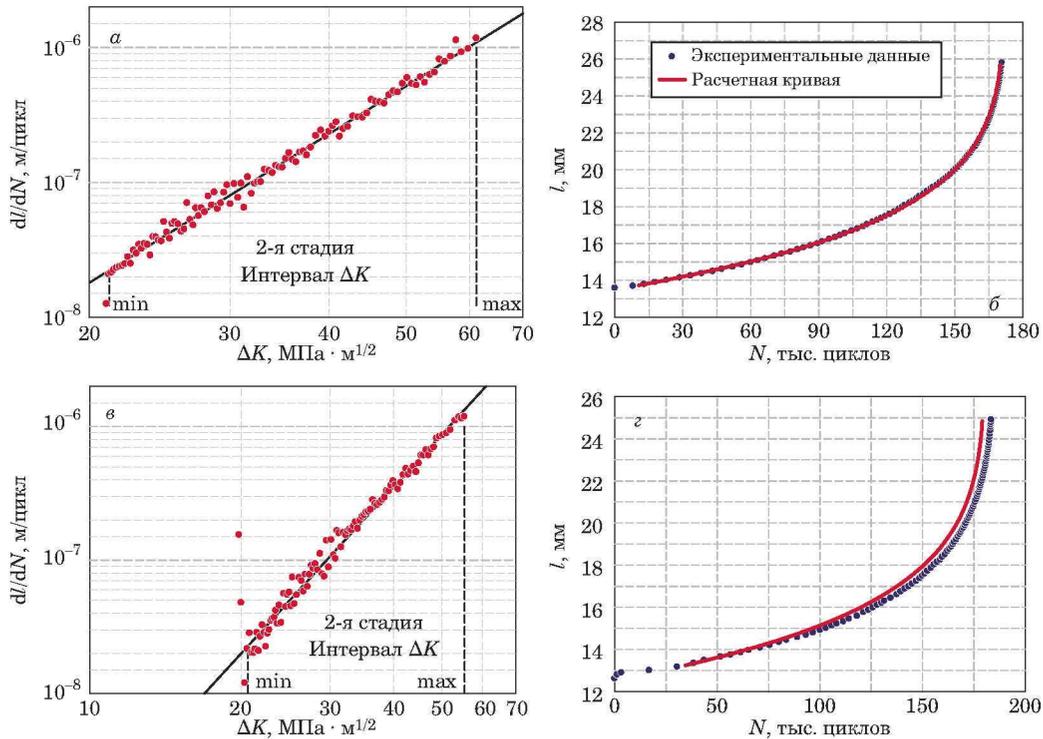


Рис. 7. Результаты обработки экспериментальных данных по СРТУ никелевого деформируемого сплава ЭИ437БУ: a, b — $T = 20^\circ\text{C}$, $f = 5$ Гц, $P_{\max} = 7,0$ кН, $R(P) = 0,1$, $\log C = -12,515$, $n = 3,668$, $\Delta K_{\min} = 21,16$ МПа \cdot м 0,5 , $\Delta K_{\max} = 61,25$ МПа \cdot м 0,5 , $R^2 = 0,9906$; $\chi = 0,4$ %; c, d — $T = 300^\circ\text{C}$, $f = 5$ Гц, $P_{\max} = 7,0$ кН, $R(P) = 0,1$, $\log C = -13,062$; $n = 4,123$, $\Delta K_{\min} = 20,55$ МПа \cdot м 0,5 , $\Delta K_{\max} = 55,44$ МПа \cdot м 0,5 , $R^2 = 0,9869$, $\chi = 2,41$ %

Fig. 7. The results of experimental data processing for cyclic crack resistance of an EI437BU nickel deformable alloy: a, b — $T = 20^\circ\text{C}$, $f = 5$ Hz, $P_{\max} = 7.0$ kN, $R(P) = 0.1$, $\log C = -12.515$, $n = 3.668$, $\Delta K_{\min} = 21.16$ MPa \cdot m $^{0.5}$, $\Delta K_{\max} = 61.25$ MPa \cdot m $^{0.5}$, $R^2 = 0.9906$, $\chi = 0.4$ %; c, d — $T = 300^\circ\text{C}$, $f = 5$ Hz, $P_{\max} = 7.0$ kN, $R(P) = 0.1$, $\log C = -13.062$, $n = 4.123$, $\Delta K_{\min} = 20.55$ MPa \cdot m $^{0.5}$, $\Delta K_{\max} = 55.44$ MPa \cdot m $^{0.5}$, $R^2 = 0.9869$, $\chi = 2.41$ %

периментальной и расчетной кривыми в точке, соответствующей верхней границе (max), составляет не более 1,72 %, т.е. параметры C и n определены с точностью, соответствующей значению критерия $\chi = 1,72$ % $<$ 3 %.

Подтверждением преимуществ предложенного метода являются результаты обработки экспериментальных данных, которые получены с применением рекомендаций по оценке границ второй стадии, изложенных в [4] (см. табл. 2,

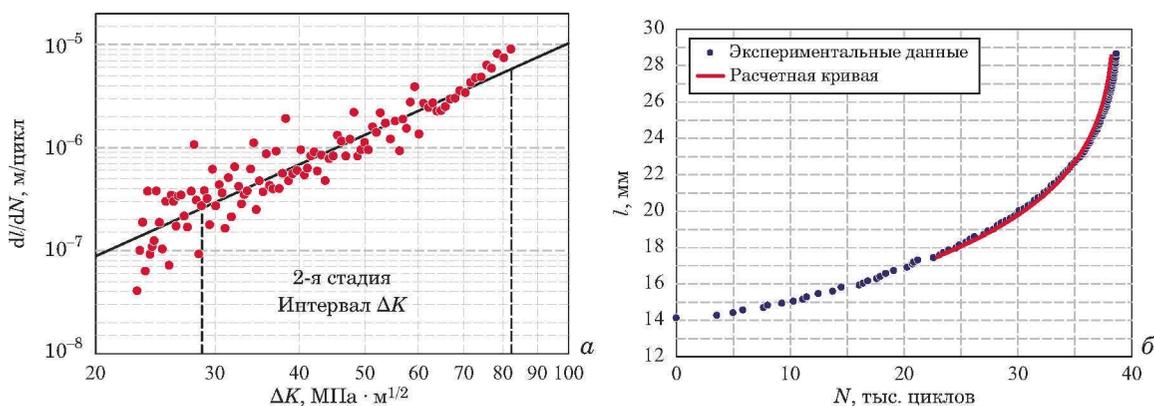


Рис. 8. Результаты обработки экспериментальных данных по СРТУ никелевого гранулированного сплава ЭП741НП (140 мкм): $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f = 5\text{ Гц}$; $P_{\max} = 8,0\text{ кН}$; $R(P) = 0,1$; $R^2 = 0,8613$; $\chi = 2,96\%$; $\log C = -11,903$; $n = 2,958$; $\Delta K_{\min} = 28,71\text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$; $\Delta K_{\max} = 82,36\text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$

Fig. 8. The results of experimental data processing for cyclic crack resistance of an EP741NP Ni-based granular alloy: $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f = 5\text{ Hz}$; $P_{\max} = 8.0\text{ kN}$; $R(P) = 0.1$, $\log C = -11.903$; $n = 2.958$; $\Delta K_{\min} = 28.71\text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$; $\Delta K_{\max} = 82.36\text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$; $R^2 = 0.8613$; $\chi = 2.96\%$

последняя строка). При обработке результатов испытаний по рекомендациям стандарта [4] критерий $\chi = 4,26\%$, т.е. в данном случае расхождение расчета с экспериментом более чем в два раза превосходит полученные предложенным методом.

На рис. 6–8 показаны результаты применения предложенного метода для обработки результатов испытаний на СРТУ при комнатной и повышенных температурах образцов из титанового сплава ВТ9, а также никелевых сплавов ЭИ437БУ и ЭП741НП. Образцы были изготовлены из заготовок дисков компрессора и турбины АГТД.

В подрисуночных подписях к рис. 6–8, как и к рис. 5, приведены режимы испытаний: температура T , $^{\circ}\text{C}$; частота нагружения f ; максимальная нагрузка в цикле P_{\max} ; коэффициент асимметрии нагрузки в цикле $R(P)$; значения нижней ΔK_{\min} и верхней ΔK_{\max} границ второй стадии КДТ; параметры уравнения Пэриса $\log C$ и n ; значения критериев R^2 и χ .

Рисунки 6–8 свидетельствуют о том, что расчетные и экспериментальные кривые $l-N$, полученные при испытаниях на СРТУ образцов из титановых и никелевых гранулированных и деформируемых сплавов, расходятся на величину менее установленного значения критерия χ .

Заключение

Таким образом, предложен метод, в котором на основе статистического критерия R^2 и параметрического критерия χ сформулированы процедуры и порядок их применения для точного определения границ второй стадии КДТ, формирования ограниченной снизу и сверху выборки экспериментальных значений, по которой находят

точные значения параметров C и n уравнения (1). Тем самым обеспечивается заранее заданная точность определения числа циклов, за которое трещина достигает заданной длины.

Изложенный метод применяется в Испытательной лаборатории ЦИАМ (ИЛ КПСД АД ЦИАМ — аттестована и аккредитована Росавиацией РФ) при определении характеристик СРТУ, которые включаются в банк данных ЦИАМ по конструкционной прочности сплавов [11].

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н. А., Москвичев В. В., Морозов Е. М., Гольдштейн Р. В. Унификация методов испытаний конструкционных материалов на трещиностойкость. История проблемы и формирование нормативной базы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 41–54. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-41-54.
2. Махутов Н. А., Москвичев В. В., Морозов Е. М., Гольдштейн Р. В. Современные задачи механики разрушения и механики катастроф / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 55–64. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-55-64.
3. Швецков Е. И. Опыт применения зарубежных стандартов при испытании полуфабрикатов авиационного назначения / Технология легких сплавов. 2007. № 4. С. 38–52.
4. ОСТ 1 021927-90. «Металлы. Метод определения скорости роста усталостной трещины при испытании с постоянной амплитудой нагрузки». — М.: ВИЛС, 1990. — 68 с.
5. ASTM E-647-15e1. “Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates”. ASTM International. West Conshohocken. PA. USA, 2015. — 45 p. www.astm.org.
6. РД 50-345-82. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при циклическом нагружении. — М.: Изд. Стандартов, 1983. — 95 с.

7. **Потапов С. Д., Перепелица Д. Д.** Способ обработки результатов испытаний образцов на скорость роста трещины при постоянной амплитуде нагружения / Вестник МАИ. 2012. Т. 19. № 2. С. 94 – 100.
8. **Голубовский Е. Р., Волков М. Е., Перевозов А. С., Эммаусский Н. М.** Оценка характеристик скорости и интервала устойчивого роста трещины усталости в жаропрочных никелевых деформируемых и гранулированных сплавах / Деформация и разрушение материалов. 2015. № 6. С. 43 – 48.
9. **Львовский Е. Н.** Статистические методы построения эмпирических формул. — М.: Высшая школа, 1982. — 224 с.
10. Машиностроение: энциклопедия. Раздел II «Материалы в машиностроении». Т. II-3. «Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы». — М.: Машиностроение, 2001. — 880 с.
11. **Васильев Б. Е., Магеррамова Л. А., Колотников М. Е., Голубовский Е. Р., Волков М. Е.** Банк данных ЦИАМ по конструкционной прочности материалов / Труды МАИ. 2017. Вып. 96. <http://trudymai.ru/published.php?ID=85876>.
3. **Shvechikov E. I.** Experience of application of foreign standards when testing semi-finished products aerospace / Tekhnol. Legk. Splavov. 2007. N 4. P. 38 – 52 [in Russian].
4. OST 1 021927–90. “Metals. Method of determining the rate of growth of fatigue cracks in the test with constant amplitude load». — Moscow: Izd. VILS, 1990. — 68 p. [in Russian].
5. ASTM E-647-15e1. “Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates”. ASTM International. West Conshohocken. PA. USA, 2015. — 45 p. www.astm.org.
6. RD 50-345–82. “Methodical instructions. Calculations and strength tests. Methods of mechanical testing of metals. Determination of fracture toughness characteristics under cyclic loading”. — Moscow: Izd. standartov, 1983. — 95 p. [in Russian].
7. **Potapov S. D., Perepelitsa D. D.** Processing technique for experimental data of crack growth at stable amplitude of loading / Vestn. MAI. 2012. Vol. 19. N 2. P. 94 – 100 [in Russian].
8. **Golubovsky E. R., Volkov M. E., Perevozov A. S., Emmauskiy N. M.** Estimation of the characteristics of the rate and interval of stable fatigue crack growth in heat-resistant Nickel deformable and granular alloys / Deform. Razrush. Mater. 2015. N 6. P. 43 – 48 [in Russian].
9. **Lvovskiy E. N.** Statistical methods of constructing empirical formulas. — Moscow: Vysshaya shkola, 1982. — 224 p. [in Russian].
10. Mashine building (Encyclopedia). Section II “Materials in engineering”, Vol. II-3 “Non-ferrous metals and alloys. Composite metal materials”. — Moscow: Mashinostroenie, 2001. — 880 p. [in Russian].
11. **Vasilev B. E., Magerramova L. A., Kolotnikov M. E., Golubovskiy E. R., Volkov M. E.** Databank CIAM on constructional durability of materials / Trudy MAI. 2017. Issue 96. <http://trudymai.ru/published.php?ID=85876> [in Russian].

REFERENCES

1. **Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Morozov E. M., Goldshtein R. V.** Unification of the methods of testing construction materials for crack resistance: history of the problem and formation of the regulatory structure / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 41 – 54 [in Russian].
2. **Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Morozov E. M., Goldshtein R. V.** Unification of computation and experimental methods of testing for crack resistance: development of the fracture mechanics and new goals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 55 – 64 [in Russian].