

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 12 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

Переписка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся 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 20.12.2019
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 тор-
говой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все
права охраняются законом.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л.** Рентгено-
флуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых
образований 5
- Данчук А. И., Грунова Ю. В., Габидулина М. К., Доронин С. Ю.** Определение Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II) и Fe (III)
методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермиче-
ской атомизацией и предварительным концентрированием нано-
волоконками 14
- Сеничев В. Ю., Погорельцев Э. В.** Прогнозирование содержания
НСО-групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных дио-
лов с неустановленной молекулярной массой 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Куркин А. С.** Исследование кинетики фазовых превращений леги-
рованной стали методами математического моделирования 25
- Сафонов В. В., Сапожников С. В., Морозова Д. А., Зайцев Е. В.** Исследование углеродных электропроводящих текстиль-
ных материалов, полученных методом электрофоретического осаж-
дения оксида графена. 33
- Сандомирский С. Г.** Контроль температуры отпуска среднеугле-
родистых сталей по параметрам предельной петли магнитного гис-
терезиса 38

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Мовенко Д. А., Морозова Л. В., Шуртаков С. В.** Исследова-
ние характера и причин разрушения карданного вала винтового
двигателя. 43
- Иванов А. М., Коваленко Н. Д.** Ударная вязкость и механизм раз-
рушения упрочненной стали при низкой температуре 51
- Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Волков П. В., Волохов-
ский В. Ю., Воронцов А. Н., Гончаров В. В.** Влияние нагрева и
термоциклирования на механические свойства канатной проволоки
из углеродистой стали 58
- Обмен опытом
- Буяновский И. А., Самусенко В. Д., Щербаков Ю. И.** Модер-
низация узла трения машины КТ-2 для оценки антифрикционных
характеристик тонких покрытий при трении в режиме граничной
смазки 65

- Указатель статей (по разделам) за 2019 г. 69
- Авторский указатель за 2019 г. 74

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

АЛЫМОВ Михаил Иванович,
чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

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,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

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

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

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

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

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

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

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

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

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

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
Барселона, 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, акад. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАН-
ДАШЕВ, 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), чл.-корр. РАН
М. И. АЛЫМОВ, докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат.
наук С. Г. БУГА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, канд. физ.-
мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. 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, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬША-
КОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КА-
ЗАНЦЕВ, 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. ПЕРМЯ-
КОВ, 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

№ 12 2019
VOL. 85

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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.
Diagnostics 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 20.12.2019
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

- Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelshtein A. L.** X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations . . . 5
- Danchuk A. I., Grunova Yu. V., Gabidulina M. K., Doronin S. Yu.** Determination of Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II), and Fe (III) by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry after preconcentration with nanofibers 14
- Senichev V. Yu., Pogorel'tsev E. V.** Prediction of the content of NCO-groups in urethane prepolymers based on oligomeric diols with unidentified molecular weight. 20

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

- Kurkin A. S.** Mathematical research of the phase transformation kinetics of alloyed steel 25
- Safonov V. V., Sapozhnikov S. V., Morozova D. A., Zajcev E. V.** Study of electrically conductive carbon textile materials obtained by electrophoretic deposition of graphene oxide 33
- Sandomirski S. G.** Tempering temperature control of medium carbon steel according to the parameters of the saturation magnetic hysteresis loop 38

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Movenko D. A., Morozova L. V., Shurtakov S. V.** Study of the character and causes of destruction of the cardan shaft of the propeller engine. 43
- Ivanov A. M., Kovalenko N. D.** The impact toughness and mechanism of low-carbon steel fracture at low temperatures 51
- Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Volkov P. V., Volokhovskiy V. Yu., Vorontsov A. N., Goncharov V. V.** The effect of heating and thermocycling on the mechanical properties of carbon steel rope wire 58

Exchange of Experience

- Buyanovskii I. A., Samusenko V. D., Shcherbakov Yu. I.** Modernization of friction unit of a KT-2 tribometer for evaluation of the friction properties of thin coatings upon friction in boundary lubrication conditions. 65

- Article index for 2019 69
- Author's index for 2019 74

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yuri A.,

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

ALYMOV Mikhail I.,

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

BUBLIK Vladimir T.,

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

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yuri 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 Yuri 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. Bebesheko**; Academician 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); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13>**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ****© Виктор Маратович Чубаров*, Алена Андреевна Амосова, Александр Львович Финкельштейн**

Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А; *e-mail: master-17@rambler.ru

Статья поступила 1 июля 2019 г. Поступила после доработки 25 сентября 2019 г. Принята к публикации 23 октября 2019 г.

Элементный анализ железомарганцевых образований (прежде всего, определение рудных элементов) является необходимым этапом разработки их океанических месторождений. Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения железа, марганца, кобальта, никеля, меди и цинка в океанических железомарганцевых конкрециях и корках. Исследования выполнены с использованием волнодисперсионного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) с кристаллом-монокроматором LiF (200) и сцинтилляционным детектором. Для построения градуировочных характеристик использовали комплекты стандартных образцов состава железомарганцевых конкреций, кобальтомарганцевых корок и пелагических отложений, предварительно просушенных в течение 24 ч при температуре 105 °С для удаления гигроскопической влаги. Сопоставлены два способа пробоподготовки: прессование порошковых проб на подложке из борной кислоты и гомогенизация сплавлением с тетраборатом лития в соотношении 1:30 в электропечи при температуре 1050 °С. Для каждого способа подготовки проб рассмотрены спектральные наложения линий определяемых элементов в исследуемой области рентгеновского флуоресцентного спектра, способы матричной коррекции (теоретическая и эмпирическая), выбраны наиболее подходящие градуировочные характеристики для определения рудных элементов. Точность разработанной методики была оценена посредством анализа стандартного образца FeMn-1 с аттестованным содержанием рудных элементов и контрольного образца железомарганцевой конкреции, проанализированного методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра M403 (PerkinElmer, США). Как гомогенизация сплавлением, так и анализ спрессованных образцов обеспечивают рентгенофлуоресцентное определение основных рудных элементов и могут быть использованы для оценки промышленной значимости океанических железомарганцевых образований.

Ключевые слова: океанические железомарганцевые образования; кобальтоносные железомарганцевые корки; железомарганцевые конкреции; рентгенофлуоресцентный анализ; коррекция матричных эффектов; метод фундаментальных параметров; атомно-абсорбционная спектроскопия.

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF ORE ELEMENTS IN FERROMANGANESE FORMATIONS**© Victor M. Chubarov*, Alena A. Amosova, Alexander L. Finkelshtein**

Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1A Favorskogo St., Irkutsk, 664033, Russia; *e-mail: master-17@rambler.ru

Received July 1, 2019. Revised September 25, 2019. Accepted October 23, 2019.

Elemental analysis of ferromanganese formations (first, determination of the ore elements) is a necessary stage in the development of ore deposits. A technique for X-ray fluorescence quantitative determination of iron, manganese, cobalt, nickel, copper and zinc in oceanic ferromanganese formations (nodules and crusts) is proposed. The study was performed on wavelength-dispersive spectrometer S4 Pioneer (Bruker AXS, Germany) with LiF (200) crystal and scintillation detector. To plot the calibration curves, sets of certified reference materials of ferromanganese nodules, cobalt-bearing ferromanganese crusts and pelagic sediments, previously dried for 24 hours at 105 °C to remove hygroscopic moisture were used. Two sample

preparation techniques were compared: pressing of powder samples on a boric acid substrate and homogenization by fusion with lithium tetraborate in a ratio of 1 : 30 in an electric furnace at 1050 °C. For each sample preparation technique spectral overlaps and matrix correction methods (theoretical and empirical) were considered and optimal calibration curves for determination of ore elements were selected. The accuracy of the X-ray fluorescence technique was assessed in analysis of a certified reference material FeMn-1 and reference ferromanganese nodule sample using atomic absorption spectrometry on an M403 spectrometer (PerkinElmer, USA). Both homogenization by fusion and analysis of pressed samples provide quantitative X-ray fluorescence determination of the main ore elements and can be used to assess the industrial significance of oceanic ferromanganese formations.

Keywords: oceanic ferromanganese formations; Co-bearing ferromanganese crusts; ferromanganese nodules; X-ray fluorescence analysis; correction of matrix effects; fundamental parameter method; atomic absorption spectrometry.

Введение

Разработку глубоководных месторождений океанических железомарганцевых образований (ЖМО) считали малорентабельной и сложной задачей, однако в настоящее время возрастающее потребление цветных металлов и истощение их запасов в недрах континентов требуют создания не только современного оборудования для добычи ЖМО со дна Мирового океана, но и научно обоснованных эффективных технологий их металлургической переработки, обеспечивающих комплексное использование извлекаемых металлов. Необходимым этапом разработки месторождений ЖМО является их элементный анализ, прежде всего — определение рудных элементов, к которым помимо железа и марганца относят также кобальт, никель, медь и цинк [1, 2]. Классические методики химического анализа, традиционно используемые при анализе руд, включают длительный этап разложения проб [3]. По этой причине для анализа ЖМО получили развитие физические методы, в частности, метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), обладающий рядом преимуществ как в производительности, так и в исполнении. Метод РФА позволяет определять как основные порообразующие, так и микроэлементы, что делает возможным проведение анализа ЖМО на борту судна во время экспедиции [4 – 7]. Для анализа ЖМО применяют энергодисперсионный вариант РФА с возбуждением радиоактивными источниками [5, 8], а также РФА с возбуждением синхротронным излучением [9], однако их использование при рутинном анализе не является оптимальным, в отличие от волнодисперсионного варианта РФА [6, 10 – 13]. В России аттестована методика РФА, разработанная для определения петрогенных элементов в образцах железомарганцевых конкреций восточной и северной частей Финского залива (М-049-ЖМК/05, номер в федеральном реестре — ФР.1.31.2014.17345) и основанная на анализе прессованных истертых порошковых образцов. Такой способ подготовки проб к РФА обеспечива-

ет высокую интенсивность аналитических линий [14] и позволяет оценивать в образцах ЖМО как валовое содержание элементов, так и их валентное состояние [15]. Основным недостатком такого способа пробоподготовки является влияние на результат РФА минерального состава проб [16, 17], нивелировать которое можно путем гомогенизации образцов сплавлением с боратыми флюсами [18, 19]. Это способ, который использовали для аттестации стандартных образцов железомарганцевых конкреций [20, 21], также имеет ряд недостатков. При разбавлении пробы флюсом значительно снижается чувствительность определения микроэлементов, теряется возможность определения летучих элементов (серы, мышьяка и галогенов), содержания которых тоже важны при исследованиях ЖМО [22], а также могут быть искажены результаты определения щелочных металлов (натрия и калия) при разложении их галогенидов при сплавлении [23].

В данной работе сопоставлены два способа пробоподготовки проб ЖМО (гомогенизация сплавлением и прессование) для определения рудных элементов (железо, марганец, кобальт, никель, медь и цинк) методом волнодисперсионного РФА, рассмотрены спектральные наложения в исследуемой области спектра и различные варианты коррекции матричных эффектов.

Экспериментальная часть

Для построения градуировочных характеристик использовали комплект отраслевых стандартных образцов (ОСО) элементного состава железомарганцевых конкреций (ОСО № 408-10 (ЖМК-1, ЖМК-2) и кобальтомарганцевых корок (ОСО 409-10 (КМК-1, КМК-2)), разработанный Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС), и комплект стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений (железомарганцевые конкреции ООПЕ601 (СДО-4), ООПЕ602 (СДО-5), ООПЕ603 (СДО-6) и рудная корка ООПЕ604 (СДО-7)), разработанный науч-

но-исследовательским институтом прикладной физики Иркутского государственного университета совместно с Институтом океанологии им. П. П. Ширшова РАН. Важной особенностью ЖМО является развитая пористая структура, благодаря чему даже после просушивания они способны быстро накапливать влагу окружающего воздуха [24]. Стандартные образцы были просушены в течение 24 ч при температуре 105 °С, затем из части просушенного порошка на подложке из борной кислоты спрессовали таблетку с помощью полуавтоматического гидравлического пресса. Высокая гигроскопичность ЖМО влияет на поверхность спрессованного излучателя: при прессовании исходных непросушенных порошков даже при хранении в эксикаторе поверхность через некоторое время начинала трескаться и разрушаться, что не позволяло использовать данные излучатели для анализа. При прессовании высушенных образцов такого эффекта не наблюдалось, таким образом, предпочтителен анализ просушенных образцов, а не исходных (с одновременным определением влаги и коррекцией полученных результатов). Другую часть просушенного порошка прокаляли при температуре 950 °С в течение 4 ч в муфельной печи, определив потерю массы при прокаливании. В табл. 1 приведены значения потери массы при прокаливании, экспериментально полученные при 950 °С (ППП⁹⁵⁰) и указанные в сертификатах к комплекту стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений (ППП^{950, атт}).

Как видно из табл. 1, полученные значения ППП во всех случаях превышали (на 0,4 – 2,2 % масс.) значения, указанные как справочные для комплекта стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений, что может быть связано с неполным удалением гигроскопической влаги при 105 °С и ее остаточным присутствием в просушенных пробах [24].

Для получения гомогенного стекла была взята за основу методика сплавления, используемая для количественного РФА горных пород [25]. Однако в связи с высокой вязкостью расплава и визуальным наблюдением помутнений в полученном стекле, обусловленных неполной гомогенизацией, методика была модифицирована. Для снижения вязкости расплава массу навески прокаленного образца уменьшили с 0,5 до 0,25 г, объемом легирующей добавки 4 %-ного раствора LiBr увеличили с 7 до 10 капель, в качестве флюса вместо смеси метабората и тетрабората использовали тетраборат лития (7,5 г), таким образом, степень разбавления составила 1:30. Полученную смесь сплавляли при температуре 1050 °С в течение 6 мин в электропечи TheOX (Claisse, Канада), после чего расплав остывал в тигле до комнатной температуры 3 мин, затем смесь сплавля-

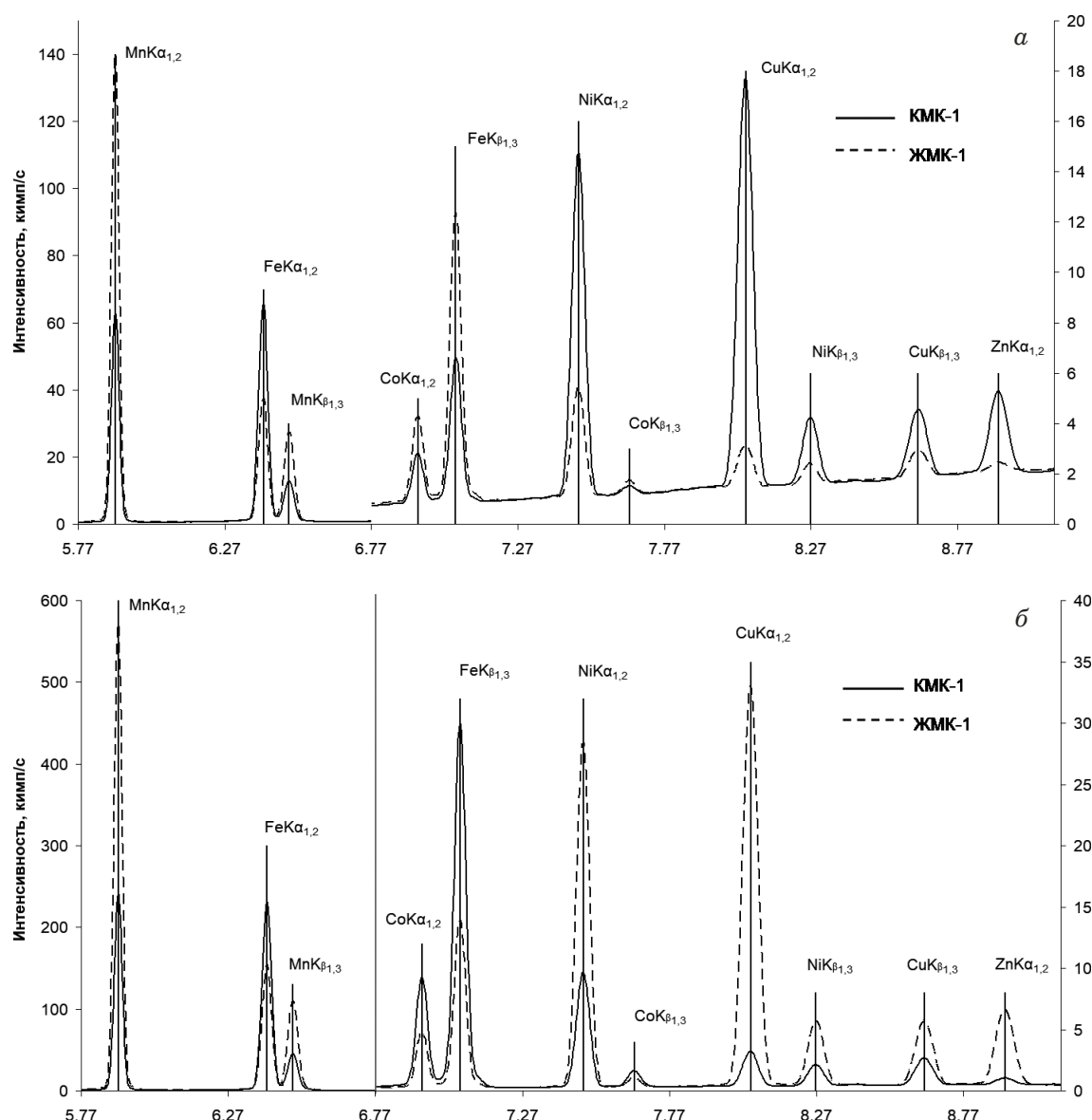
ли в течение 19 мин, потом расплав выливали на платиновую подложку и формировали гомогенный излучатель в виде стеклянного диска диаметром 32 мм. Как сплавленные стекла, так и прессованные таблетки необходимо хранить в эксикаторе, поскольку поверхность таблеток может повреждаться вследствие накопления гигроскопической влаги, а поверхность стекол на воздухе выщелачивается, что приводит к несоответствию состава поверхности макросоставу стекла.

Измерения выполняли с использованием волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения служила рентгеновская трубка с родиевым анодом. Для всех определяемых элементов в качестве аналитических были выбраны наиболее интенсивные $K\alpha_{1,2}$ -линии, их интенсивности измеряли при напряжении на трубке 50 кВ и токе 40 мА. Излучение регистрировал сцинтилляционный детектор, для разложения излучения в спектр использовали кристалл LiF (200). Выбранные экспозиции обеспечивали погрешность измерения скорости счета на уровне менее 0,5 % отн. Общая экспозиция для одной пробы составляла около 5 мин для каждого способа пробоподготовки. На рисунке приведены рентгеновские флуоресцентные спектры стандартных образцов ЖМК-1 и КМК-1, гомогенизированных сплавлением (см. рисунок, а) и прессованных на подложке (см. рисунок, б).

Содержания марганца и железа в исследуемых стандартных образцах значительно превышают содержания железа и кобальта соответственно, имеет место спектральное наложение хвоста линии $MnK\beta_{1,3}$ (6,49 кэВ) на линию $FeK\alpha_{1,2}$ (6,40 кэВ) и хвоста линии $FeK\beta_{1,3}$ (7,06 кэВ) на линию $CoK\alpha_{1,2}$ (6,92 кэВ). Содержания кобальта, никеля и меди достигают 1 – 2 % масс., поэтому необходимо учитывать возможное спектральное наложение хвоста линии $CoK\beta_{1,3}$ (7,65 кэВ) на линию $NiK\alpha_{1,2}$ (7,47 кэВ), хвоста линии $NiK\beta_{1,3}$ (8,26 кэВ) на линию $CuK\alpha_{1,2}$ (8,03 кэВ) и хвоста

Таблица 1. Потери при прокаливании (950 °С, 4 ч) для комплекта стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений

Стандартный образец	ППП ⁹⁵⁰ , % масс.	ППП ^{950, атт} , % масс.
СДО-4	17,0	14,8 ± 0,5
СДО-5	15,7	15,3 ± 0,5
СДО-6	15,6	13,8 ± 0,4
СДО-7	12,5	11,4 ± 0,4



Рентгеновские флуоресцентные спектры стандартных образцов железомарганцевой конкреции (ЖМК-1) и кобальтомарганцевой корки (КМК-1), гомогенизированных сплавлением (а) и прессованных на подложке (б), в области аналитических линий элементов

X-ray fluorescence spectra for certified reference materials of ferromanganese nodule (ZhMK-1) and cobalt-manganese crust (KMK-1) homogenized by fusion (a) and pressed on a substrate (b)

линии CuK $\beta_{1,3}$ (8,62 кэВ) на линию ZnK $\alpha_{1,2}$ (8,91 кэВ) в соответствии с уравнением:

$$I_i^* = I_i + aI_j, \quad (1)$$

где I_i^* — откорректированная интенсивность линии определяемого элемента; I_j — интенсивность линии мешающего элемента; I_i — измеренная интенсивность аналитической линии; a — эмпирический коэффициент.

В качестве градуировочных характеристик рассматривали различные виды уравнений в

рамках программного обеспечения спектрометра¹. Концентрации определяемых элементов без коррекции матричных эффектов определяли по линейному или квадратичному уравнению:

$$C_i = a_0 + a_1 I_i, \quad (2)$$

$$C_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2, \quad (3)$$

где I_i — интенсивность аналитической линии с учетом или без учета спектрального наложения по уравнению (1), C_i — содержание определяемого элемента, a_0 , a_1 , a_2 — рассчитанные эмпирически коэффициенты.

Коррекцию матричных эффектов выполняли с использованием полуэмпирических уравне-

¹ SPECTRAplus, 2010. Software Package for X-Ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. Bruker AXS Karlsruhe, Germany.

Таблица 2. Остаточные стандартные отклонения (% масс.) градуировочных характеристик при РФА образцов железомарганцевых образований**Table 2.** Relative deviations (wt.%) for calibration curves for XRF analysis of ferromanganese formations

Компонент/наложение линии	Диапазон содержания, % масс.	Без коррекции		Теоретическая коррекция		Эмпирическая коррекция		Теоретическая и эмпирическая коррекция	
		$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$	$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$	$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$	$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$
Сплавленные образцы									
MnO	22,57 – 48,94	0,24	0,24	0,23	0,21	0,24	0,20	0,29	0,26
Fe ₂ O ₃	9,04 – 28,89	0,19	0,14	0,11	0,11	0,16	0,14	0,16	0,16
Fe ₂ O ₃ /MnKβ _{1,3}		0,16	0,14	0,11	0,11	0,10	0,10	0,16	0,16
CoO	0,33 – 1,11	0,032	0,022	0,021	0,016	0,008	0,008	0,008	0,008
CoO/FeKβ _{1,3}		0,012	0,011	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007
NiO	0,51 – 2,24	0,026	0,025	0,013	0,013	0,009	0,009	0,006	0,006
NiO/CoKβ _{1,3}		0,023	0,023	0,011	0,011	0,006	0,006	0,005	0,005
CuO	0,13 – 1,84	0,026	0,023	0,016	0,014	0,011	0,008	0,011	0,008
CuO/NiKβ _{1,3}		0,018	0,017	0,010	0,010	0,009	0,006	0,008	0,006
ZnO	0,08 – 0,22	0,006	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003
ZnO/CuKβ _{1,3}		0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003
Прессованные образцы									
MnO	20,00 – 44,39	1,11	1,11	0,55	0,51	1,12	1,12	0,67	0,27
Fe ₂ O ₃	7,75 – 24,9	1,04	0,97	0,42	0,22	0,94	0,89	0,28	0,18
Fe ₂ O ₃ /MnKβ _{1,3}		0,82	0,82	0,28	0,18	0,74	0,56	0,24	0,12
CoO	0,06 – 0,95	0,056	0,030	0,012	0,012	0,003	0,003	0,004	0,004
CoO/FeKβ _{1,3}		0,031	0,018	0,008	0,007	0,002	0,002	0,004	0,004
NiO	0,45 – 1,93	0,054	0,051	0,019	0,018	0,025	0,025	0,015	0,014
NiO/CoKβ _{1,3}		0,047	0,045	0,018	0,018	0,023	0,022	0,014	0,013
CuO	0,11 – 1,58	0,053	0,048	0,030	0,026	0,027	0,026	0,024	0,023
CuO/NiKβ _{1,3}		0,043	0,039	0,027	0,022	0,027	0,026	0,024	0,023
ZnO	0,07 – 0,23	0,007	0,006	0,004	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003
ZnO/CuKβ _{1,3}		0,007	0,005	0,004	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003

ний связи (опция variable alphas программного обеспечения спектрометра):

$$C_i^* = C_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^n a_{ij} C_j \right), \quad (4)$$

где C_i^* — откорректированное содержание определяемого элемента; C_j — содержание матричного элемента; a_{ij} — рассчитанные теоретически коэффициенты матричной коррекции. Этот способ коррекции требует полной информации о составе образцов и может быть менее точен, чем способ коррекции с использованием эмпирических коэффициентов:

$$C_i^* = C_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^n a_{ij} I_j \right), \quad (5)$$

где I_j — интенсивность линии мешающего элемента.

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены значения остаточного стандартного отклонения градуировочных характеристик (S_0) для определяемых элементов, содержание которых здесь и далее приведено в пересчете на оксиды для двух способов подготовки при различных вариантах построения градуировочной характеристики: без коррекции матричных эффектов по уравнениям (2) и (3), с теоретической коррекцией матричных эффектов по уравнению (4) и эмпирической коррекцией по уравнению (5). Был также рассмотрен вариант, в котором для учета влияния всех элементов, кроме железа и марганца, использовали теоретическую коррекцию по уравнению (4), а для учета влияния железа и марганца — эмпирическую коррекцию по уравнению (5). Каждый из вариантов был рассмотрен как для линейной (уравнение (2), $S_0^{\text{лин}}$), так и квадратичной (уравнение (3), $S_0^{\text{квадр}}$) градуировочной характеристики, также

рассмотрели варианты с учетом влияния спектральных наложений по уравнению (1).

Наиболее значимым является наложение хвоста линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$ на линию $\text{CoK}\alpha_{1,2}$, что связано с небольшой разницей энергий (около 140 эВ) и значительной разницей в содержании железа в образцах в 20 – 60 раз больше, чем кобальта. Его учет позволяет снизить S_0 более чем в два раза при анализе гомогенизированных сплавов и более чем в полтора раза при анализе прессованных образцов, при этом эмпирическая коррекция позволяет достичь сопоставимого значения S_0 , поскольку используемое уравнение включает в себя член, пропорциональный содержанию железа в образцах. Разница в энергиях между линиями $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ и $\text{MnK}\beta_{1,3}$ также невелика (около 100 эВ), содержание марганца превышает содержание железа, однако интенсивность линии $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ достаточно велика, и вклад интенсивности хвоста линии $\text{MnK}\beta_{1,3}$ не так значителен при анализе сплавов. При анализе прессованных образцов интенсивности аналитических линий значительно возрастают, и наложение хвоста линии $\text{MnK}\beta_{1,3}$ на линию $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ становится более значительным: его учет позволяет заметно снизить S_0 . Содержание кобальта в градуировочных образцах меньше или сопоставимо с содержанием никеля, поэтому учет спектрального наложения при анализе сплавов не позволяет значительно снизить S_0 , однако при анализе прессованных образцов наложение становится более значимым. В обоих случаях использование эмпирической коррекции позволяет достичь сопоставимых значений S_0 . Содержание никеля в градуировочных образцах выше или сопоставимо с содержанием меди, снижение S_0 при учете спектрального наложения хвоста линии $\text{NiK}\beta_{1,3}$ на линию $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ значительно как для сплавов, так и для прессованных образцов. Таким образом, при анализе образцов ЖМО целесообразно учитывать спектральные наложения при определении железа, кобальта и меди. В случае прессованных образ-

цов использование квадратичной градуировочной характеристики позволяет значительно снизить S_0 только при определении макрокомпонентов (Fe_2O_3 и MnO) с совместным использованием теоретической и эмпирической коррекции, для всех остальных случаев варианты с квадратичной градуировочной функцией были исключены из дальнейшего рассмотрения.

В табл. 3 приведены относительные стандартные отклонения (S_r), рассчитанные как отношения S_0 к средним содержаниям определяемых компонентов для рассматриваемых градуировочных функций.

Как видно из табл. 3, без коррекции матричных эффектов значения S_r для прессованных образцов значительно выше, чем для сплавов, однако при коррекции матричных эффектов эти значения становятся сопоставимыми. Использование теоретической коррекции позволяет снизить значения S_r для обоих способов пробоподготовки, а эмпирической — только для прессованных образцов. Совместное использование теоретической и эмпирической коррекции позволяет получить минимальные значения S_r для прессованных образцов, однако для сплавов не приводит к значительному снижению S_r .

Для оценки точности метода РФА были проанализированы два контрольных образца железомарганцевых конкреций: стандартный образец FeMn-1 [26] и образец MnN , предоставленный Центральной лабораторией Монголии [27], в котором содержания рудных элементов были определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с методикой НСАМ № 155 (спектрометр М403 PerkinElmer, США). В табл. 4 приведены результаты РФА приготовленных двумя способами образцов FeMn-1 и MnN без коррекции матричных эффектов ($S^{6/к}$) по уравнениям (1) и (2), с теоретической коррекцией матричных эффектов ($S^{\text{теор}}$) по уравнению (3) и с эмпирической (при определении железа и марганца в прессованных таблетках — совместно с теоре-

Таблица 3. Относительные стандартные отклонения градуировочных характеристик (% отн.) для РФА железомарганцевых образований

Table 3. Relative standard deviations (%) for calibration functions for XRF analysis of ferromanganese formations

Компонент	Сплавленные образцы				Прессованные образцы			
	$S_r^{6/к}$	$S_r^{\text{т}}$	$S_r^{\text{э}}$	$S_r^{\text{т,э}}$	$S_r^{6/к}$	$S_r^{\text{т}}$	$S_r^{\text{э}}$	$S_r^{\text{т,э}}$
MnO	0,6	0,6	0,6	0,8	3,5	1,7	3,5	0,8
Fe_2O_3	0,9	0,6	0,6	0,9	5,4	1,9	4,9	0,8
CoO	2,5	1,7	1,7	1,5	7,6	2,0	0,5	1,0
NiO	1,9	1,0	0,7	0,5	4,7	1,7	2,2	1,3
CuO	2,1	1,2	1,1	0,9	6,0	3,8	3,8	3,3
ZnO	4,0	3,3	2,7	2,7	5,4	3,1	3,9	2,3

тической) коррекцией матричных эффектов ($C_{\text{эмп}}$) по уравнению (4).

Как видно из табл. 4, при определении макрокомпонентов (Fe_2O_3 и MnO) эмпирическая коррекция позволяет достичь наилучшей точности анализа для обоих способов пробоподготовки, результаты РФА в большинстве случаев соответствуют третьей категории точности количественного анализа в соответствии с ОСТ 41-08-212-04. При определении остальных компонентов целесообразно использовать теоретическую коррекцию при анализе прессованных таблеток, а при анализе гомогенизированных сплавлением образцов можно проводить как теоретическую, так и эмпирическую коррекцию матричных эффектов. Более высокие погрешности при определении CoO и MnO в образце FeMn-1 связаны с тем, что определяемые содержания лежат вне линейного динамического диапазона градуировочных характеристик.

Заключение

Таким образом, как гомогенизация сплавлением, так и прессование образцов на этапе пробоподготовки к РФА позволяют определять основные рудные элементы (железо, марганец, кобальт, никель, медь, цинк) ЖМО, при этом необходимы коррекция матричных эффектов (тео-

ретическая или эмпирическая) и учет спектральных наложений. Способ сплавления обеспечивает меньшие погрешности анализа, однако требует точного определения потерь при прокаливании, которые могут значительно различаться в образцах ЖМО из-за накопления гигроскопической влаги, не позволяет определять ряд летучих компонентов, требует больших трудозатрат и специального оборудования для сплавления. Метод прессования проще, однако обеспечивает большие погрешности анализа, которые, однако, в большинстве случаев соответствуют третьей категории точности количественного химического анализа в соответствии с ОСТ 41-08-212-04. Выбор того или иного способа подготовки проб для РФА зависит от оснащенности лаборатории и поставленных аналитических задач.

Финансирование

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20104).

Таблица 4. Результаты РФА образцов FeMn-1 и MnN

Table 4. The results of XRF analysis of FeMn-1 and MnN samples

Компо- нент	C _{ант} , % масс.	Содержание, % масс.					Относительное отклонение, % отн.					σ _{д.р.} (Δ)*, % отн.
		Сплавленные образцы			Прессованные образцы		Сплавленные образцы			Прессованные образцы		
		C ^{б/к}	C ^{теор}	C ^{эмп}	C ^{теор}	C ^{эмп}	Δ ^{б/к}	Δ ^{теор}	Δ ^{эмп}	Δ ^{теор}	Δ ^{эмп}	
FeMn-1												
MnO	44,39 ± 0,35	43,41	43,39	43,88	46,25	43,40	-2,2	-2,2	-1,1	4,2	-2,2	1,1
Fe ₂ O ₃	8,69 ± 0,09	9,05	8,98	8,54	7,88	8,53	4,2	3,4	-1,7	-9,3	-1,8	4,3
CoO	0,061 ± 0,001	0,043	0,054	0,028	0,036	0,018	-28,9	-11,4	-52,9	-40,9	-70,5	4,3
NiO	1,67 ± 0,02	1,73	1,72	1,72	1,64	1,63	3,8	2,8	2,8	-1,8	-2,4	5
CuO	0,75 ± 0,01	0,73	0,74	0,77	0,72	0,74	-2,8	-0,5	2,8	-3,0	-1,2	7
ZnO	0,23 ± 0,01	0,23	0,23	0,20	0,22	0,23	1,2	-0,2	-12,9	-5,4	-1,7	14
MnN												
MnO	38,64 ± 1,16	38,55	38,45	38,56	40,38	39,1	-0,2	-0,5	-0,2	4,5	1,2	1,1
Fe ₂ O ₃	9,42 ± 0,75	9,23	9,13	9,16	9,2	9,31	-2,1	-3,0	-2,8	-2,3	-1,2	4,3
CoO	0,21 ± 0,02	0,22	0,20	0,20	0,21	0,18	5,2	-2,6	-6,2	-1,7	-16,7	5,4
NiO	1,55 ± 0,16	1,72	1,74	1,74	1,74	1,8	3,6	4,6	4,6	4,8	8,4	5
CuO	1,40 ± 0,19	1,38	1,39	1,40	1,46	1,45	-1,5	-0,9	-0,3	4,3	3,6	5
ZnO	0,20 ± 0,05	0,20	0,20	0,22	0,20	0,21	-0,3	-0,3	8,0	1,1	6,3	14

* Допустимые отклонения, регламентируемые отраслевым стандартом Министерства Природных Ресурсов Российской Федерации (ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М., 2005. — 24 с.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдонин В. В., Кругляков В. В., Пономарева И. Н., Титова Е. В. Полезные ископаемые Мирового океана. — М.: МГУ, 2000. — 159 с.
2. Базилевская Е. С. Исследование железо-марганцевых руд океана. — М.: Наука, 2007. — 189 с.
3. Neil S. Chemical Analysis of USGS Manganese Nodule Reference Samples / *Geostand. Geoanal. Res.* 1980. Vol. 4. P. 205 – 212. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1980.tb00286.x.
4. Bougault H. P., Martinelli P. Dispersive and non-dispersive X-ray fluorescence for manganese nodule analysis on board research vessel / *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 1976. Vol. 23. P. 1075 – 1078. 10.1016/0011-7471(76)90884-6.
5. Friedrich G. H. W., Kunzendorf H., Plüger W. L. Ship-borne geochemical investigations of deep-sea Manganese-nodule deposits in the pacific using a radioisotope energy-dispersive X-ray system / *J. Geochem. Explor.* 1974. Vol. 3. P. 303 – 317. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6.
6. Wang Y., Liang G., Teng Y. Determination of Multielement in Manganese Nodules on Board Using X-ray Fluorescence Spectrometry / *Rigaku J.* 1992. Vol. 9. N 1. P. 25 – 28.
7. Каминский Е. Ю. Рентгеновское локальное исследование распределения основных элементов в спилах железомарганцевых конкреций с помощью БАРС-3 / *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* 1989. Вып. 39. С. 161 – 165.
8. Puri S., Shahi J. S., Chand B., et al. Elemental analysis of polymetallic nodules from the central Indian basin: a study using EDXRF / *X-Ray Spectrom.* 1998. Vol. 27. P. 105 – 110. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199803/04)27:2<105::AID-XRS258>3.0.CO;2-W.
9. Bobrov V. A., Phedorin M. A., Titov A. T., Baturin G. N. Patterns of spatial distribution of elements in phosphate-free Fe — Mn Pacific nodule / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2009. Vol. 603. N 1 – 2. P. 144 – 146. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.180.
10. Калинин Б. Д., Смыслов А. А. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих компонентов железомарганцевых конкреций / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. Т. 72. № 6. С. 17 – 20.
11. Пшеничный Г. А., Каминский Е. Ю., Леман Е. П. и др. Состояние и перспективы развития методов рентгенофлуоресцентного анализа вещества в лабораторных и полевых условиях их применения / *Рос. геофизич. журн.* 2002. Т. 29 – 30. С. 34 – 51.
12. Calvert S. E., Cousens B. L., Soon M. Y. S. An X-ray fluorescence spectrometric method for the determination of major and minor elements in ferromanganese nodules / *Chem. Geol.* 1985. Vol. 51. P. 9 – 18. DOI: 10.1016/0009-2541(85)90083-X.
13. Cai S., Guo Y., Li J. Comprehensive Major, Minor and Trace Element Analysis of a Submarine Polymetallic Nodule by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry / *X-Ray Spectrom.* 1992. Vol. 21. P. 17 – 20. DOI: 10.1002/xrs.1300210107.
14. Ichikawa S., Nakamura T. Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* — Hoboken: Wiley, 2016. P. 1 – 22.
15. Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л., Гранина Л. З. Определение содержания и валентного состояния железа и марганца в железомарганцевых конкрециях по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / *Аналитика и контроль.* 2010. Т. 14. № 2. С. 65 – 72.
16. Дуймакаев Ш. И., Шполянский А. Я., Журавлев Ю. А. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (обзор) / *Заводская лаборатория.* 1988. Т. 54. № 12. С. 24 – 34.
17. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ — М.: Наука, 1969. — 336 с.
18. Nakayama K., Wagatsuma K. Glass Bead Sample Preparation for XRF / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* — Hoboken: Wiley, 2017. P. 1 – 19.
19. Борходоев В. Я., Пенъевский С. Д., Соцкая О. Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 / *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 2. С. 141 – 147. DOI: 10.15826/analitika. 2013. 17. 2. 002.
20. Jochum K. P., Wilson S. A., Becker H., et al. FeMnO_{x-1}: A new microanalytical reference material for the investigation of Mn — Fe rich geological samples / *Chem. Geol.* 2016. Vol. 432. P. 34 – 40. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.03.026.
21. Flanagan F. J., Gottfried D. USGS rock standards, III. Manganese-nodule reference samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. U. S. Geol. Survey, Prof. Pap. 1980. 1155. — 39 p.
22. Бибешко Г. И., Голева Р. В. Определение форм нахождения галогенов в железомарганцевых океанических рудах ионометрическим методом / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 8. С. 3 – 7.
23. Ohbuchi A., Kitano M., Nakamura T. Powder briquette/x-ray fluorescence analysis of major and minor elements in alkali-washed fly ash of municipal solid waste / *X-ray Spectrom.* 2008. Vol. 37. P. 237 – 244. DOI: 10.1002/xrs.1046.
24. Симаков В. А., Кордюков С. В., Мошкова М. В. Обеспечение достоверности и сопоставимости результатов анализа железомарганцевых конкреций и кобальтоносных марганцевых корок / *Разведка и охрана недр.* 2013. № 6. С. 54 – 57.
25. Амосова А. А., Пантеева С. В., Татаринцов В. В. и др. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 2. С. 130 – 138. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.009.
26. Kriete C. An Evaluation of the Inter-Method Discrepancies in Ferromanganese Nodule Proficiency Test GeoPT 23A / *Geostand. Geoanal. Res.* 2011. Vol. 35. P. 319 – 340. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00055.x.
27. Batjargal D., Davaasuren B., Erdenetsetseg D. Producing Certified Reference Materials at the Central Geological Laboratory of Mongolia / *Geostand. Geoanal. Res.* 2010. Vol. 34. P. 231 – 236. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00076.x.

REFERENCES

1. Avdonin V. V., Kruglyakov V. V., Ponomareva I. N., Titova E. V. *Minerals of the World Ocean* — Moscow: MGU, 2000. — 159 p. [in Russian].
2. Bazilevskaya E. S. *The study of iron-manganese ores of the ocean.* — Moscow: Nauka, 2007. — 189 p. [in Russian].
3. Neil S. Chemical Analysis of USGS Manganese Nodule Reference Samples / *Geostand. Geoanal. Res.* 1980. Vol. 4. P. 205 – 212. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1980.tb00286.x.
4. Bougault H. P., Martinelli P. Dispersive and non-dispersive X-ray fluorescence for manganese nodule analysis on board research vessel / *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 1976. Vol. 23. P. 1075 – 1078. 10.1016/0011-7471(76)90884-6.
5. Friedrich G. H. W., Kunzendorf H., Plüger W. L. Ship-borne geochemical investigations of deep-sea Manganese-nodule deposits in the pacific using a radioisotope energy-dispersive X-ray system / *J. Geochem. Explor.* 1974. Vol. 3. P. 303 – 317. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6.
6. Wang Y., Liang G., Teng Y. Determination of Multielement in Manganese Nodules on Board Using X-ray Fluorescence Spectrometry / *Rigaku J.* 1992. Vol. 9. N 1. P. 25 – 28.
7. Kaminsky E. Yu. X-ray local investigation of the distribution of the main elements in the cuttings of ferromanganese nodules using BARS-3 / *Apparat. Met. Rentgen. Anal.* 1989. Issue 39. P. 161 – 165 [in Russian].
8. Puri S., Shahi J. S., Chand B., et al. Elemental analysis of polymetallic nodules from the central Indian basin: a study using EDXRF / *X-Ray Spectrom.* 1998. Vol. 27. P. 105 – 110. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199803/04)27:2<105::AID-XRS258>3.0.CO;2-W.
9. Bobrov V. A., Phedorin M. A., Titov A. T., Baturin G. N. Patterns of spatial distribution of elements in phosphate-free Fe — Mn Pacific nodule / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.,*

- Sect. A. 2009. Vol. 603. N 1 – 2. P. 144 – 146. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.180.
10. **Kalinin B. D., Smyslov A. A.** X-ray fluorescence determination of the main rock-forming components of ferromanganese nodules / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 6. P. 17 – 20 [in Russian].
 11. **Pshenichny G. A., Kaminsky E. Yu., Leman E. P., et al.** The state and prospects for the development of methods for X-ray fluorescence analysis of substances in the laboratory and field conditions for their use / *Russ. Geofiz. Zh.* 2002. Vol. 29 – 30. P. 34 – 51 [in Russian].
 12. **Calvert S. E., Cousens B. L., Soon M. Y. S.** An X-ray fluorescence spectrometric method for the determination of major and minor elements in ferromanganese nodules / *Chem. Geol.* 1985. Vol. 51. P. 9 – 18. DOI: 10.1016/0009-2541(85)90083-X.
 13. **Cai S., Guo Y., Li J.** Comprehensive Major, Minor and Trace Element Analysis of a Submarine Polymetallic Nodule by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry / *X-Ray Spectrom.* 1992. Vol. 21. P. 17 – 20. DOI: 10.1002/xrs.1300210107.
 14. **Ichikawa S., Nakamura T.** Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. — Hoboken: Wiley, 2016. P. 1 – 22.
 15. **Chubarov V. M., Finkelstein A. L., Granina L. Z.** Determination of the content and valence state of iron and manganese in ferromanganese nodules using K-series emission lines of the X-ray fluorescence spectrum / *Analit. Kontrol'.* 2010. Vol. 14. N 2. P. 65 – 72 [in Russian].
 16. **Duymakaev Sh. I., Shpolyansky A. Ya., Zhuravlev Yu. A.** The heterogeneity of the analyzed samples in X-ray fluorescence spectrometry (Overview) / *Zavod. Lab.* 1988. Vol. 54. N 12. P. 24 – 34 [in Russian].
 17. **Losev N. F.** Quantitative X-ray fluorescence analysis — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
 18. **Nakayama K., Wagatsuma K.** Glass Bead Sample Preparation for XRF / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. — Hoboken: Wiley, 2017. P. 1 – 19.
 19. **Borhodoev V. Ya., Penevsky S. D., Sotskaya O. T.** Preparation of doped glass lithium-borate discs for X-ray fluorescence analysis of rocks at the VULCAN 4 smelting plant / *Analit. Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 2. P. 141 – 147 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2013.17.2.002.
 20. **Jochum K. P., Wilson S. A., Becker H., et al.** FeMnO_{x-1}: A new microanalytical reference material for the investigation of Mn — Fe rich geological samples / *Chem. Geol.* 2016. Vol. 432. P. 34 – 40. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.03.026.
 21. **Flanagan F. J., Gottfried D.** USGS rock standards, III. Manganese-nodule reference samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. U. S. Geol. Survey, Prof. Pap. 1980. 1155. — 39 p.
 22. **Bebeshko G. I., Goleva R. V.** Determination of the forms of halogens in ferromanganese oceanic ores by the ionometric method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 8. P. 3 – 7 [in Russian].
 23. **Ohbuchi A., Kitano M., Nakamura T.** Powder briquette/x-ray fluorescence analysis of major and minor elements in alkali-washed fly ash of municipal solid waste / *X-ray Spectrom.* 2008. Vol. 37. P. 237 – 244. DOI: 10.1002/xrs.1046.
 24. **Simakov V. A., Kordyukov S. V., Moshkova M. V.** Ensuring the reliability and comparability of the results of the analysis of ferromanganese nodules and cobalt-rich manganese crusts / *Razved. Okhr. Nedr.* 2013. N 6. P. 54 – 57 [in Russian].
 25. **Amosova A. A., Panteeva S. V., Tatarinov V. V., et al.** X-ray fluorescence determination of the main rock-forming elements from samples weighing 50 and 110 mg / *Analitika i kontrol'.* 2015. Vol. 19. N 2. P. 130 – 138 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.009.
 26. **Kriete C.** An Evaluation of the Inter-Method Discrepancies in Ferromanganese Nodule Proficiency Test GeoPT 23A / *Geostand. Geoanal. Res.* 2011. Vol. 35. P. 319 – 340. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00055.x.
 27. **Batjargal D., Davaasuren B., Erdenetsetseg D.** Producing Certified Reference Materials at the Central Geological Laboratory of Mongolia / *Geostand. Geoanal. Res.* 2010. Vol. 34. P. 231 – 236. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00076.x.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-14-19>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II) И Fe (III) МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНАМИ

© Александра Ильинична Данчук, Юлия Валерьевна Грунова, Марина Касимовна Габидулина, Сергей Юрьевич Доронин*

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83; e-mail: alexandra-danchuk@yandex.ru, *doroninsu@mail.ru

Статья поступила 7 июня 2019 г. Поступила после доработки 26 июля 2019 г. Принята к публикации 23 октября 2019 г.

Приведены результаты сорбционного концентрирования некоторых ионов тяжелых металлов с их последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) в природных и питьевых водах. Оптимизированы и исследованы сорбция и десорбция (0,01 – 1 М HNO₃) ионов свинца, меди, железа, кобальта и марганца из водных сред на образцах нановолокон, полученных из полиакрилонитрила (ПАН) с последующей направленной модификацией 1,25 М раствором NaOH при нагревании (70 °C) (ПАН*). Нановолокна получены методом бескапиллярного электроформования из растворов ПАН в диметилформамиде. Данный метод позволяет получать наноматериалы с заданными свойствами и обладает рядом преимуществ (аппаратурная простота, высокая энергетическая эффективность производства нановолокон, универсальность и гибкость в управлении параметрами процесса). Рассчитаны значения степеней извлечения (95,8 – 99,5 %) и коэффициенты селективности для конкурирующих пар ионов металлов: $\beta_{Pb/Cu} = 1,2$; $\beta_{Pb/Co} = 2,8$; $\beta_{Pb/Mn} = 3,2$; $\beta_{Cu/Co} = 1,7$; $\beta_{Cu/Mn} = 3,7$; $\beta_{Co/Mn} = 2,5$. Проведен сравнительный анализ сорбционной активности полученных нановолокон: установлено, что нановолокно неселективно сорбирует ионы свинца, меди, кобальта и марганца (их сумму) при pH 6 – 8 и селективно — ионы железа (III) при pH ≈ 3. Предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения указанных ионов металлов в реальных объектах с предварительным нановолоконным концентрированием на уровне десятых и сотых долей ПДК. Нетканые материалы на основе модифицированного ПАН применены в качестве эффективных экстрагентов нанограммовых количеств ионов ТМ. Пределы обнаружения ионов металлов составляют 40 – 80 нг/дм³.

Ключевые слова: нетканые материалы; нановолокна; электроформование; сорбционное концентрирование; металлы; атомно-абсорбционная спектроскопия.

DETERMINATION OF Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II), AND Fe (III) BY ELECTROTHERMAL ATOMIZATION ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AFTER PRECONCENTRATION WITH NANOFIBERS

© Alexandra I. Danchuk, Yuliya V. Grunova, Marina K. Gabidulina, Sergey Yu. Doronin*

Saratov State University, 83, Astrakhanskaya st.; Saratov, 410012, Russia; e-mail: alexandra-danchuk@yandex.ru, *doroninsu@mail.ru

Received June 7, 2019. Revised July 26, 2019. Accepted October 23, 2019.

The results of sorption preconcentration of some heavy metal (HM) ions with their subsequent determination in natural and drinking water by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETAAS) are presented. The sorption and desorption (0.01 – 1 M HNO₃) of lead, copper, iron, cobalt and manganese ions from aqueous media on nanofiber samples obtained from polyacrylonitrile (PAN) with subsequent directed modification by 1.25 M NaOH solution upon heating (70°C) (PAN*) are studied and optimized. Nanofibers were obtained by capillary-free electroforming from solutions of PAN in dimethylformamide. This method is advantageous for the simplicity of equipment, high energy efficiency of nanofiber production, versatility and flexibility in controlling process parameters and allows production of nanomaterials with desired properties. The values of the extraction degree (95.8 – 99.5%) and selectivity coefficients for competing pairs of metal ions are calculated: $\beta_{Pb/Cu} = 1.2$; $\beta_{Pb/Co} = 2.8$; $\beta_{Pb/Mn} = 3.2$;

$\beta_{\text{Cu/Co}} = 1.7$; $\beta_{\text{Cu/Mn}} = 3.7$; $\beta_{\text{Co/Mn}} = 2.5$. A comparative analysis of the sorption activity of the obtained nanofibers revealed that the character of lead, copper, cobalt and manganese ion sorption by nanofibers is non-selective at pH 6 – 8 and selective for iron (III) ions at pH $\approx$ 3. A technique of sorption-atomic absorption determination of the aforementioned metal ions in real objects with preliminary nanofiber concentration at the level of tenths and hundredths of MPC is proposed. Non-woven materials based on modified PAN are used as effective extractants of nanogram quantities of HM ions. The detection limits for heavy metal ions are 40 – 80 ng/dm³.

Keywords: non-woven materials; nanofibers; electroforming (electrospinning); sorption preconcentration; metals; atomic absorption spectrometry.

Введение

Одной из современных экологических проблем является загрязнение объектов окружающей среды (ООС) приоритетными токсикантами, в том числе и тяжелыми металлами (ТМ), которые способны аккумулироваться в живых организмах, вызывая различные заболевания [1].

Контроль содержания ТМ, таких как свинец, хром, кобальт, никель, ртуть, кадмий, мышьяк, медь и др., в ООС и пищевых продуктах на уровне долей ПДК является актуальной и, в ряде случаев, сложной аналитической задачей, решаемой с применением высокочувствительных методов определения. Для этой цели используют атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС), рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой и др. [2, 3]. При определении следовых количеств ТМ влияние компонентов матрицы объекта на результаты анализа нивелируется применением селективных методов, например, ЭТААС, однако для улучшения чувствительности таких методов, уменьшения погрешностей измерения аналитического сигнала, а также для возможности применения иных более простых и универсальных способов определения металлов в водах (спектрофотометрия, цветометрия), определению ТМ должны предшествовать стадии предварительного концентрирования и (или) разделения, что позволяет минимизировать или устранить влияние матрицы и снизить пределы обнаружения [4, 5].

Одним из способов предварительного концентрирования ионов ТМ является твердофазная экстракция [6] с применением различных сорбентов, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к ионам ТМ, оптимальной водопроницаемостью и возможностью последующей регенерации. К таким сорбентам относят нетканые материалы (нановолокна), которые получают преимущественно электроформованием из растворов полимеров или их комбинированных смесей [7 – 9]. Направленная физическая и химическая модификация нановолокон, характеризующихся относительно высокими значениями удельных поверхности и объема, позволяет улучшить ряд их сорбционных характеристик по сравнению с другими твердофазными сорбента-

ми ТМ (пены [10], глины [11], алюмосиликаты [12] и т.п.). Известны нановолокна на основе модифицированного полиакрилонитрила (ПАН), применяемые в качестве эффективных экстрагентов ионов ТМ [13]. Наряду с известными ГОСТ, регламентирующими определение ионов ТМ в различных водах (природных и питьевых), описанный в настоящей работе способ концентрирования позволяет исключить некоторые стадии подготовки пробы (например, маскирование, включающее озоление, растворение в кислотах, упаривание) и, соответственно, упростить методику пробоподготовки. Кроме того, нановолокна можно использовать в качестве тест-средств для определения ионов ТМ [14 – 16].

Цель настоящей работы — разработка высокочувствительной и селективной методики атомно-абсорбционного определения некоторых ионов ТМ (свинца (II), меди (II), железа (III), кобальта (II) и марганца (II)) в природных и питьевых водах Саратова и Саратовской области с предварительным сорбционным концентрированием модифицированным нановолокном на основе ПАН.

Экспериментальная часть

Нановолокна получали методом бескапиллярного электроформования растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде с использованием установки Elmarco “Nanospider NS Lab 200” (Чехия), как описано в работе [17]. Ранее нами было установлено [18], что наилучшими сорбционными характеристиками (Q , мг/г; R , %) по отношению к ионам ТМ обладает нановолокно ПАН*, модифицированное реакцией щелочного гидролиза 1,25 М раствором NaOH (по сравнению, например, с реагентом-модификатором гидроксиламином), которое и применяли в настоящей работе.

Сорбцию ионов металлов изучали в статическом режиме, для этого образцы материала ПАН* (0,020 г) помещали в растворы соответствующих солей исследуемых металлов с различными концентрациями и выдерживали при комнатной температуре при непрерывном перемешивании на горизонтальном шейкере от 2 до 5 ч. Сорбцию ионов металлов осуществляли без до-

Таблица 1. Параметры для определения ионов ТМ методом ЭТААС**Table 1.** Parameters for ETAAS determination of heavy metal ions

Металл	Pb	Cu	Fe	Co	Mn
Длина волны резонансного излучения $\lambda_{\max}$, нм	283,3	324,8	248,3	240,7	279,5
Ток лампы с полым катодом I , мА	10	6	12	12	10
Ширина щели, нм	0,7	0,7	0,2	0,2	0,2
Тип печи*	2	1	1	1	1

* 1 — кювета с пиропокрытием; 2 — высокоплотная кювета.

Таблица 2. Температурные программы для определения ионов металлов методом ЭТААС**Table 2.** Temperature programs for ETAAS determination of heavy metal ions

Стадия	Pb		Cu, Fe, Co, Mn	
	T , °C	τ , с	T , °C	τ , с
1	60	3	60	3
2	120	20	120	20
3	250	10	250	10
4	700	10	800	10
5	700	10	800	10
6	700	3	800	3
7	2000	3	2300	3
8	2500	2	2500	2

Примечание. Стадии температурной программы: 1, 2 — удаление растворителя; 3–6 — пиролиз; 7 — атомизация; 8 — очистка печи.

бавления буферных растворов в интервале pH 5,8–6,5.

Для определения ультрамалых остаточных концентраций ионов ТМ после их предварительной сорбции нановолокном ПАН* и последующей десорбции использовали атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией (ЭТА) и коррекцией фона (дейтериевая лампа) Shimadzu AA7000. Параметры работы спектрометра и температурные программы нагрева печи представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Для построения градуировочных характеристик готовили стандартные растворы ионов Pb^{2+} (4–20 мкг/дм³), Cu^{2+} (2–8 мкг/дм³), Mn^{2+} (0,4–2 мкг/дм³), Co^{2+} (2,5–12 мкг/дм³), Fe^{3+} (2–10 мкг/дм³) разбавлением соответствующего ГСО (1 г/дм³) деионизованной водой. Аликвоты объемом 20 мкл вносили в графитовую печь указанного в табл. 1 типа и регистрировали поглощение резонансного излучения.

Концентрации ионов ТМ определяли по предварительно полученным градуировочным характеристикам (A — c_{Me} , мкг/дм³): $y = 0,0194x + 0,0050$ ($R^2 = 0,9995$) — Pb; $y = 0,0353x + 0,0061$ ($R^2 = 0,9991$) — Co; $y = 0,1855x +$

$+ 0,0040$ ($R^2 = 0,9995$) — Mn; $y = 0,0641x + 0,0410$ ($R^2 = 0,9953$) — Cu, Fe.

Обсуждение результатов

Сорбцию ионов ТМ осуществляли на полученных модифицированных NaOH нетканых материалах ПАН*. Эффективность модификации нетканых материалов доказана нами ранее ИК-спектроскопически [17, 18]. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученного материала (в поперечном сечении — округлая форма волокон, размер которых составлял от 130 до 240 нм). Селективность сорбции ионов ТМ в настоящей работе определяли, изучая их групповое извлечение из модельных растворов двух- и четырехкомпонентных эквимольных смесей, с учетом кинетики сорбции (равновесие в системах устанавливалось после 5 ч сорбции [18]). Для систем, содержащих попарно два конкурирующих иона металла ($c = 10$ мкг/дм³), рассчитывали коэффициенты селективности:

$$\beta_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}, \quad (1)$$

где D_{M_1} и D_{M_2} — коэффициенты распределения для двух различных ионов металлов.

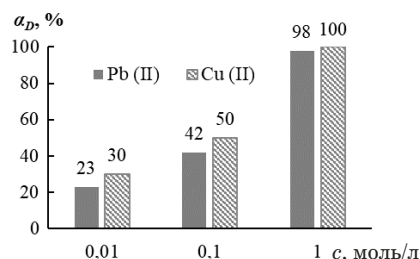
Установлено, что для конкурирующих пар ионов металлов, в составе которых присутствовали ионы Pb (II), Cu (II), Co (II) и Mn (II) ($c = 10$ мкг/дм³), коэффициенты селективности были сопоставимы: $\beta_{\text{Pb/Cu}} = 1,2$; $\beta_{\text{Pb/Co}} = 2,8$; $\beta_{\text{Pb/Mn}} = 3,2$; $\beta_{\text{Cu/Co}} = 1,7$; $\beta_{\text{Cu/Mn}} = 3,7$; $\beta_{\text{Co/Mn}} = 2,5$. Присутствие всех четырех конкурирующих ионов в растворе значительных изменений в соотношениях их коэффициентов распределения не давало. Это свидетельствует о невозможности количественного сорбционного разделения исследуемых металлов в выбранных условиях. Однако варьируя pH, можно изменять селективность полученной системы, например, оптимальное значение pH извлечения ионов Fe (III) ≈ 3 , в связи с чем нановолокно ПАН* может найти свое применение в качестве сорбента для селективного кон-

центрирования ионов железа. Как отмечалось ранее [18], в случае ПАН* варьирование pH в диапазоне 6 – 8 практически не оказывало влияния на извлечение исследуемых ионов.

Влияние матрицы на сорбцию ионов ТМ полученным в настоящей работе нановолокном ПАН* крайне мало. Так, предварительные эксперименты показали отсутствие сорбции представленными неткаными материалами некоторых органических соединений, в частности, фенолов, что также доказывает хемосорбционный характер взаимодействия ионов металлов и нановолокна ПАН* (образование хелатных комплексов между ионами ТМ и пиридиновыми конъюгированными группами, образующимися в ходе реакции щелочного гидролиза нановолокна ПАН [19]) с коэффициентами концентрирования (K) для ионов изучаемых металлов в диапазоне от 67 000 до 81 000.

Кроме того, авторами работы [20] также показано отсутствие влияния макрокомпонентов водных сред — некоторых анионов (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), концентрации которых превышают концентрацию ионов ТМ (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) в 200 раз, на сорбцию этих ионов полимерными хемосорбентами со схожими с ПАН* функциональными группами.

Для изучения возможности повторного применения нетканых материалов в качестве сорбентов ТМ, а также для дальнейшего ААС определения оценили степень десорбции ионов свин-



Степень десорбции ионов свинца и меди 0,1 – 1 М азотной кислотой ($\tau_{\text{десорбции}}$ — 1 ч; V — 5 мл)

The degree of lead and copper ion desorption with nitric acid (time of desorption — 1 h; V — 5 mL)

ца и меди из матрицы ПАН* нановолокна в статическом режиме:

$$\alpha_D = \frac{c_d}{c_s} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где c_d и c_s — концентрации десорбированного и сорбированного нановолокном металла, мг/дм³.

На рисунке представлены зависимости α_D для ионов свинца и меди от концентрации HNO_3 в интервале 0,01 – 1 моль/л.

Увеличение концентрации азотной кислоты приводило к увеличению степеней десорбции ионов изучаемых металлов из нановолокна. Так, степень десорбции ионов свинца и меди 1 М раствором HNO_3 достигала практически 100 %, что позволило осуществить их дальнейшее ААС-определение. В связи с этим можно рекомендовать полученные нетканые материалы для повторного сорбционного извлечения ТМ при опти-

Таблица 3. Метрологические характеристики определения ионов металлов методом ЭТААС после их сорбционного концентрирования ПАН*-нановолокном ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Some metrological characteristics of ETAAS determination of metal ions after their preconcentration with PAN* nanofibers ($n = 3$; $P = 0.95$)

Определяемый элемент	$c_{\text{исх}}$, мкг/дм ³	$c_{\text{ост}}$, мкг/дм ³	R , %	ПО, нг/дм ³
Pb (II)	20,0	$0,102 \pm 0,008$	99,5	60
	100	$2,05 \pm 0,04$	98,0	
	200	$6,31 \pm 0,05$	96,9	
Cu (II)	20,0	$0,150 \pm 0,009$	99,3	50
	100	$1,81 \pm 0,03$	98,2	
	200	$5,82 \pm 0,04$	97,1	
Co (II)	20,0	$0,25 \pm 0,01$	99,0	80
	100	$2,27 \pm 0,06$	97,5	
	200	$6,92 \pm 0,07$	96,6	
Fe (III)	20,0	$0,450 \pm 0,009$	97,7	70
	100	$3,41 \pm 0,06$	96,6	
	200	$7,82 \pm 0,08$	96,1	
Mn (II)	20,0	$0,71 \pm 0,01$	96,5	40
	100	$3,82 \pm 0,03$	96,2	
	200	$8,42 \pm 0,09$	95,8	

Таблица 4. Результаты определения ионов металлов в природных водах методом ЭТААС с предварительным концентрированием нановолокнами ПАН* ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 4.** The results of ETAAS determination of metal ions in natural waters after their preconcentration with PAN* nano-fibers ($n = 3$; $P = 0.95$)

Объект	Металл	Найдено без добавки, мкг/дм ³	Добавка ГСО, (x_1), мкг/дм ³	Найдено с добавкой (x_2), мкг/дм ³	$c_{Me} = (x_2 - x_1)$, мкг/дм ³	S_r
Река Волга, г. Саратов	Cu	1,23 ± 0,01	5,00	6,02 ± 0,05	1,02	0,009
	Pb	2,51 ± 0,06	5,00	8,06 ± 0,08	3,06	0,005
	Mn	1,01 ± 0,08	2,00	3,52 ± 0,06	1,52	0,005
	Co	0,81 ± 0,09	5,00	5,95 ± 0,09	0,95	0,004
Родник Андреевский, г. Саратов	Cu	9,0 ± 0,1	5,00	15,2 ± 0,1	10,2	0,008
	Pb	2,11 ± 0,03	5,00	8,53 ± 0,06	3,53	0,006
	Mn	72,0 ± 0,3	2,00	75,0 ± 0,09	73,0	0,009
	Co	1,15 ± 0,08	5,00	7,12 ± 0,07	5,12	0,005
Пруд, г. Красноармейск	Cu	3,31 ± 0,09	5,00	9,17 ± 0,02	4,17	0,01
	Pb	0,89 ± 0,07	5,00	6,03 ± 0,09	1,03	0,006
	Mn	3,55 ± 0,06	2,00	6,02 ± 0,04	1,02	0,009
	Co	0,99 ± 0,09	5,00	6,06 ± 0,05	1,26	0,01
Вода из водопровода, г. Красноармейск	Cu	1,65 ± 0,07	5,00	7,99 ± 0,03	2,99	0,009
	Pb	0,15 ± 0,05	5,00	5,35 ± 0,02	0,35	0,006
	Mn	0,18 ± 0,09	2,00	2,26 ± 0,01	0,26	0,008
	Co	0,09 ± 0,04	5,00	5,16 ± 0,09	0,16	0,005

мальных соотношениях концентраций десорбента и α_D .

Значения остаточных концентраций, пределы обнаружения (ПО) ионов исследованных ТМ методом ЭТААС и степени их извлечения после сорбции ПАН*-нановолокнами приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что предложенная методика позволяет определять ионы ТМ при их содержании на уровне нг при количественном извлечении ионов изучаемых ТМ в диапазоне концентраций 20 – 200 мкг/дм³.

Значения ПДК ионов Cu (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Fe (III) в воде объектов рыбохозяйственного значения в соответствии с СанПиН 2.1.5.980–00 составляют 0,001, 0,006, 0,01, 0,01 и 0,1 мкг/л соответственно, что на порядок, а для ионов меди — на три порядка величины меньше аналогичных значений ПДК для поверхностных вод хозяйственно-бытового назначения (СанПиН 2.1.5.980–00, ГН 2.1.5.1315–03). В связи с этим предложенную методику использовали для определения ионов ТМ в реальных объектах — природных и питьевых водах. Правильность результатов оценивали методом добавок (табл. 4).

Относительная погрешность ЭТААС определения ионов ТМ в природных и питьевых водах не превышала 8 – 9 %, систематическая погрешность полученных результатов статистически незначима.

Заключение

Таким образом, предложены эффективные нановолоконные сорбенты на основе модифицированного NaOH полиакрилонитрила для концентрирования из водных сред ионов Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ со степенями извлечения (R), близкими к 100 %. Разработанные оригинальные методики селективного сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов ТМ могут быть рекомендованы для оценки их содержания в различных водах на уровне десятых и сотых долей ПДК с пределами обнаружения 40 – 80 нг/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем / Соросовский образовательный журнал. 1998. Т. 4. № 5. С. 23 – 29.
2. Aceto M., Abollino O., Bruzzoniti M. C., et al. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review / Food Addit. Contam. 2002. Vol. 19. N 2. P 126 – 133. DOI: 10.1080/0265203011007133.
3. Линник Р. П., Линник П. Н., Запорожец О. А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) / Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 4 – 26.
4. Петрова Ю. С., Неудачина Л. К., Пестов А. В., Яременко Д. А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. 1. С. 11 – 16.
5. Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа (обзор) / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123 – 1142.

6. **Plotka-Wasyłka J., Szczepanska N., de la Guardia M., Namiesnik J.** Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media / *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 77. P. 23 – 43. DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.
7. **Махова Т. М., Доронин С. Ю.** Нановолокна как сорбенты для концентрирования органических токсикантов из водных сред / *Бутлеровские сообщения*. 2018. Т. 53. № 3. С. 55 – 66.
8. **Su Z. Q., Ding J. W., Wei G.** Electrospinning: a facile technique for fabricating polymeric nanofibers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor applications / *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. N 94. P. 52598 – 52610. DOI: 10.1039/C4ra07848a.
9. **Wang X., Hsiao B. S.** Electrospun nanofiber membranes / *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2016. Vol. 12. P. 62 – 81. DOI: 10.1016/j.coche.2016.03.001.
10. **Апярй В. В., Дмитриенко С. Г., Золотов Ю. А.** Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2011. Т. 52. № 1. С. 36 – 42.
11. **Мостальгина Л. В., Костин А. В., Елизарова С. Н.** Изучение механизма сорбции ионов меди на пищевом волокне, выделенном из масличных культур Зауралья, и бентонитовой глине / *Химия растительного сырья*. 2015. № 1. С. 167 – 174.
12. **Шилина А. С., Милинчук В. К.** Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 2. С. 237 – 245.
13. **Bode-Aluko C. A., Pereao O., Ndayambaje G., Petrik L.** Adsorption of Toxic Metals on Modified Polyacrylonitrile Nanofibres: A Review / *Water Air Soil Pollut.* 2017. Vol. 228. N 1. P. 35 – 46. DOI: 10.1007/s11270-016-3222-3.
14. **Li Y., Wang L., Yin X., et al.** Colorimetric strips for visual lead ion recognition utilizing polydiacetylene embedded nanofibers / *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. N 43. P. 18304 – 18312. DOI: 10.1039/c4ta04547e.
15. **Raj S., Shankaran D. R.** Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection / *Sens. Actuators, B*. 2016. Vol. 226. P. 318 – 325. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.006.
16. **Zhou Y., Li Y. S., Meng X. Y., et al.** Development of an immunochromatographic strip and its application in the simultaneous determination of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) / *Sens. Actuators, B*. 2013. Vol. 183. P. 303 – 309. DOI: 10.1016/j.snb.2013.04.028.
17. **Данчук А. И., Доронин С. Ю., Махова Т. М. и др.** Нановолокно на основе полиакрилонитрила — как сорбент для ионов свинца (II) и меди (II) / *Бутлеровские сообщения*. 2016. № 48. № 11. С. 123 – 131.
18. **Данчук А. И., Грунова Ю. В., Доронин С. Ю., Лясникова А. В.** Модифицированное нановолокно на основе полиакрилонитрила как сорбент для извлечения некоторых ионов тяжелых металлов / *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 3. С. 404 – 414.
19. **Kampalanonwat P., Supaphol P.** Preparation of hydrolyzed electrospun polyacrylonitrile fiber mats as chelating substrates: a case study on copper (II) ions / *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 11912. DOI: 10.1021/ie200504c.
20. **Renu Agarwal M., Singh K.** Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review / *J. Water Reuse Desalin.* 2017. Vol. 7. N 4. P. 387 – 419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104.
- view) / *Met. Ob'ekty Khim. Anal.* 2006. Vol. 1. N 1. P. 4 – 26 [in Russian].
4. **Petrova Yu. S., Neudachina L. K., Pestov A. V., Yaremenko D. A.** Sorption-atomic-absorption determination of copper in natural and drinking waters with preconcentration by the sorbent based on N-2-sulfoethyl chitosan / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part I. P. 11 – 16 [in Russian].
5. **Tsizin G. I., Statkus M. A., Zolotov Yu. A.** Adsorption and extraction preconcentration of trace components in flow analytical systems (Review) / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 11. P. 1289 – 1306. DOI: 10.1134/S1061934815110167.
6. **Plotka-Wasyłka J., Szczepanska N., de la Guardia M., Namiesnik J.** Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media / *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 77. P. 23 – 43. DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.
7. **Makhova T. M., Doronin S. Yu.** Electrospun nanofibers as sorbents for the concentration of organic toxicants from aqueous media / *Butlerov Commun.* 2018. Vol. 53. N 3. P. 55 – 66. ROI: jbc-02/18-53-3-49.
8. **Su Z. Q., Ding J. W., Wei G.** Electrospinning: a facile technique for fabricating polymeric nanofibers doped with carbon nanotubes and metallic nanoparticles for sensor applications / *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. N 94. P. 52598 – 52610. DOI: 10.1039/C4ra07848a.
9. **Wang X., Hsiao B. S.** Electrospun nanofiber membranes / *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2016. Vol. 12. P. 62 – 81. DOI: 10.1016/j.coche.2016.03.001.
10. **Apyari V. V., Dmitrienko S. G., Zolotov Yu. A.** Analytical possibilities of digital colorimetry. Determination of nitrite using polyurethane foam / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2*. 2011. Vol. 52. N 1. P. 36 – 42 [in Russian].
11. **Mostalygina L. V., Kostin A. V., Elizarova S. N.** Study of the mechanism of sorption of copper ions on dietary fiber, isolated from oilseeds of trans-Urals, and bentonite clay / *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2015. N 1. P. 167 – 174 [in Russian].
12. **Shilina A. S., Milinchuk V. K.** Sorption purification of natural and industrial waters from heavy metal cations and radionuclides by a new type of high-temperature aluminosilicate adsorbent / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2010. Vol. 10. N 2. P. 237 – 245 [in Russian].
13. **Bode-Aluko C. A., Pereao O., Ndayambaje G., Petrik L.** Adsorption of Toxic Metals on Modified Polyacrylonitrile Nanofibres: A Review / *Water Air Soil Pollut.* 2017. Vol. 228. N 1. P. 35 – 46. DOI: 10.1007/s11270-016-3222-3.
14. **Li Y., Wang L., Yin X., et al.** Colorimetric strips for visual lead ion recognition utilizing polydiacetylene embedded nanofibers / *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. N 43. P. 18304 – 18312. DOI: 10.1039/c4ta04547e.
15. **Raj S., Shankaran D. R.** Curcumin based biocompatible nanofibers for lead ion detection / *Sens. Actuators, B*. 2016. Vol. 226. P. 318 – 325. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.006.
16. **Zhou Y., Li Y. S., Meng X. Y., et al.** Development of an immunochromatographic strip and its application in the simultaneous determination of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) / *Sens. Actuators, B*. 2013. Vol. 183. P. 303 – 309. DOI: 10.1016/j.snb.2013.04.028.
17. **Danchuk A. I., Doronin S. Yu., Mahova T. M., et al.** Nanofiber based on polyacrylonitrile — as a sorbent for lead and copper ions / *Butlerov Commun.* 2016. Vol. 48. N 11. P. 123 – 131. ROI: jbc-02/16-48-11-123.
18. **Danchuk A. I., Grunova Yu. V., Doronin S. Yu., Lysnikova A. V.** Modified polyacrylonitrile nanofiber material as a sorbent for some of heavy metal ions extraction / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2018. Vol. 18. N 3. P. 404 – 414 [in Russian].
19. **Kampalanonwat P., Supaphol P.** Preparation of hydrolyzed electrospun polyacrylonitrile fiber mats as chelating substrates: a case study on copper (II) ions / *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 11912. DOI: 10.1021/ie200504c.
20. **Renu Agarwal M., Singh K.** Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review / *J. Water Reuse Desalin.* 2017. Vol. 7. N 4. P. 387 – 419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-20-24>

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NCO-ГРУПП В УРЕТАНОВЫХ ФОРПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ДИОЛОВ С НЕУСТАНОВЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

© Валерий Юльевич Сеничев, Эдуард Владимирович Погорельцев*

«Институт технической химии УрО РАН» — филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Россия, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; *e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

*Статья поступила 9 августа 2019 г. Поступила после доработки 9 августа 2019 г.
Принята к публикации 23 октября 2019 г.*

Разработан простой и эффективный метод оценки молекулярной массы исходных олигомерных диолов, используемых для синтеза полиуретанов форполимерным методом: в качестве промежуточного продукта синтезируют форполимеры, представляющие собой линейные олигомеры с терминальными изоцианатными группами. Для получения таких форполимеров, используемых при изготовлении полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций методом свободного литья, проводят реакцию олигодиола с избытком диизоцианата, при этом соотношение групп NCO/OH должно быть равно 2 или немного превышать это значение. Это очень важно для проведения второй стадии синтеза, когда форполимер взаимодействует с отвердителями, содержащими обычно аминные и гидроксильные группы. При значении соотношения NCO/OH $\gg 2$ получаемый форполимер содержит большое количество низкомолекулярного диизоцианата, чья активность гораздо выше, чем у форполимера, в результате время жизнеспособности полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций может снизиться до неприемлемого уровня. С другой стороны, при значении соотношения NCO/OH < 2 возникают условия для получения форполимеров с завышенной молекулярной массой и относительно высокой вязкостью, что также затрудняет переработку указанных выше композиций. Поддержание точного соотношения групп NCO/OH при синтезе форполимеров невозможно при отсутствии данных о точной молекулярной массе используемых при синтезе олигомерных диолов, что может иметь место при отсутствии надлежащего входного контроля или при передовых синтезах олигомеров. Существующие методы определения молекулярной массы олигомерных диолов, основанные на определении содержания гидроксильных групп, имеют ряд недостатков, среди которых длительность, трудоемкость и дороговизна реактивов. Описанный в статье метод основан на проведении передовых синтезов форполимеров с заданными заранее соотношениями между исходными олигомерными диолами и диизоцианатами. Выведены уравнения, связывающие ожидаемое содержание изоцианатных групп в форполимере с величинами навесок исходных компонентов. Апробирование метода проведено с использованием сложного олигоэфира и олигобутаденизопрендиола в качестве исходных олигомерных диолов.

Ключевые слова: полиуретаны; диизоцианаты; молекулярная масса; гидроксильное число.

PREDICTION OF THE CONTENT OF NCO-GROUPS IN URETHANE PREPOLYMERS BASED ON OLIGOMERIC DIOLS WITH UNIDENTIFIED MOLECULAR WEIGHT

© Valeriy Yu. Senichev, Eduard V. Pogorel'tsev*

Institute of Technical Chemistry of Ural branch of Russian Academy of Sciences 3, Akademika Koroleva st., Perm, 614013 Russia; *e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

Received August 9, 2019. Revised August 9, 2019. Accepted October 23, 2019.

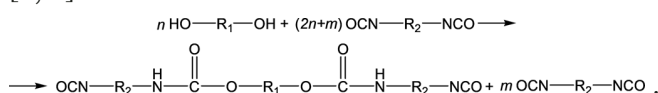
An effective and easy to use method for estimating the molecular weight of starting oligomeric diols used for the synthesis of polyurethanes is developed. The prepolymers – linear oligomers with terminal isocyanate groups – are first synthesized as an intermediate product. To synthesize such prepolymers used in the free-casting manufacture of polyurethane and polyurethane urea compositions, oligodiol is reacted with an excess of diisocyanate, the ratio of NCO/OH groups being equal to or slightly higher than 2. This is very important for the second stage of synthesis when the prepolymer interacts with hardeners usually containing amine and hydroxyl groups. When the ratio NCO/OH $\gg 2$ the resulting prepolymer contains

a large amount of low molecular weight diisocyanate with a much higher activity compared to the prepolymer. As a result, the potlife of polyurethane and polyurethane urea compositions can decrease to an unacceptable level. On the other hand, when the ratio $\text{NCO}/\text{OH} < 2$, the prepolymers with high molecular weight and relatively high viscosity can occur, which also complicates the processing of the aforementioned compositions. Maintaining the desired value of the ratio in the synthesis of prepolymers necessitates precise data on the molecular weight of the oligomeric diols used in the synthesis. Current methods for determining the molecular weight of oligomeric diols, based on the analysis of the content of hydroxyl groups have a number of disadvantages, namely the duration and complexity of the procedure and the high cost of the reagents. The developed method is based on conducting advanced syntheses of prepolymers with predetermined ratios between the initial oligomeric diols and diisocyanates. The equations linking the expected content of isocyanate groups in the prepolymer with the weight amounts of the starting components are derived. Testing of the method was carried out using ligoester and oligobutadiene isoprenediol as initial oligomeric diols.

Keywords: polyurethanes; diisocyanates; molecular mass; hydroxyl number.

Введение

Синтез уретановых форполимеров с функциональными изоцианатными группами основан на реакции уретанообразования между олигомерными диолами и диизоцианатами при избытке последних, обеспечивающем нейтрализацию остаточной влаги в указанных диолах после сушки [1, 2]:



Расчет количества диизоцианата, необходимого для проведения синтеза, зависит от молекулярных масс олигомерного диола и диизоцианата, а также предварительно задаваемого избытка диизоцианата. Такой расчет для изготовления композиций с использованием исходных компонентов с известной молекулярной массой не представляет сложности [2]. При этом обычно используют данные по гидроксильному числу олигомера, получаемому методом ацетилирования [3, 4]. При этом так же легко можно оценить теоретическое значение содержания свободных NCO -групп в конечном форполимере.

К сожалению, данный метод довольно сложен и практически недоступен для небольших предприятий, работающих в сфере переработки полиуретанов. Использование данного метода подразумевает абсолютное исключение примеси воды в полимере, растворителях и реагентах, а также защиту проверяемых проб от попадания влаги из воздуха. Необходимо также учитывать наличие других активных групп со сходной реакционной способностью, например аминогрупп.

Неоднократно сообщалось о возможности использования других методов определения гидроксильного числа олигомеров. Так, в работе [5] предложен колориметрический метод определения гидроксильного числа в алифатических простых и сложных полиэфирах, основанный на окислительно-восстановительной реакции Джон-

са между хромовой кислотой (подкисленный дихромат, окислитель) и концевыми гидроксильными группами (восстановителями) полиэфигов [5]. Авторами работы [6] разработана методика определения гидроксильного числа бифункциональных простых полиэфигов (полиэтиленгликолей) в диапазоне от 28 до 380 мг $\text{KOH}/\text{г}$ по температуре плавления, определяемой методом дифференциальной сканирующей калориметрии [6]. Эти методы имеют те же самые недостатки, что и стандартный — длительность, трудоемкость и дороговизна реактивов, и помимо этого отличаются недостаточной точностью.

Тем не менее существует возможность определения молекулярной массы олигомерных диолов при использовании их реакции с избытком толуилendiизоцианата (ТДИ) в рамках метода Оти, Загорена и Мельтреттера [7]. Количественная реакция ТДИ с олигомерными диолами позволяет не только определить молекулярную массу указанных диолов по содержанию свободных изоцианатных групп в продукте реакции, но и предсказать содержание этих групп в форполимерах на этапе их синтеза, используя соотношения материального баланса. При этом получать форполимеры можно как из очищенных диизоцианатов, так и из их неочищенных аналогов. Знание точной молекулярной массы исходных олигомеров, используемых при синтезе форполимеров, обеспечивает точный прогноз содержания в них изоцианатных групп, что является ключевым элементом получения качественной продукции.

Цель данной работы — разработка универсального, доступного, экспрессного и менее трудоемкого способа прогнозирования содержания NCO -групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных диолов с неуставленной молекулярной массой при их взаимодействии с диизоцианатом.

Экспериментальная часть

2,4-Толуилендиизоцианат Scuranate T100 (чистота — 99 %) был предоставлен Lyondell Basell Co. (Нидерланды). Использовали следующие олигомерные диолы: олигобутаденизопрендиол ПДИ-1К (средняя молекулярная масса различных партий — 4000 г/моль) по ТУ 38.103342–88 (ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», Россия); олигоэтиленбутиленгликоль адипинат ОМА-2100 (средняя молекулярная масса различных партий — 2100 г/моль) по ТУ 2226-010-58646534–2015 (ООО «Казанский завод малотоннажной химии», Россия).

Содержание NCO-групп в форполимерах определяли с использованием стандартного метода ASTM D 2572–97[8].

Предварительно олигомерные диолы сушили при перемешивании при 80 °С и остаточном давлении 1 – 2 кПа в течение 4 – 5 ч. Для передового синтеза использовали 200 – 250 г исходного олигомерного диола (из отдельных партий указанных выше компонентов). Навеску диизоцианата рассчитывали таким образом, чтобы с учетом средней молекулярной массы олигомерного диола мольное отношение NCO- и OH-групп (k) составляло 3. Реакцию между олигомерным диолом и диизоцианатом проводили в герметичном лабораторном смесителе с рубашкой для обогрева, после загрузки компонентов температуру 60 °С поддерживали в течение 1 ч, далее увеличивали до 80 °С и поддерживали таковой при перемешивании 4 – 5 ч. Данное время было выбрано исходя из литературных данных по оптимальной продолжительности синтеза форполимеров при разных температурах [2].

По завершении реакции определяли содержание NCO-групп в продукте и оценивали молекулярную массу исходного олигомерного диола. Полученное значение использовали при расчете навесок для синтеза истинного форполимера с мольным соотношением NCO- и OH-групп, равным 2. После проведения указанного синтеза полученный форполимер анализировали на содержание NCO-групп и сравнивали полученный результат с расчетным значением.

Обсуждение результатов

Используя выражения материального баланса, можно вывести формулу, связывающую конечное теоретическое содержание изоцианатных

групп в форполимере с величинами навесок олигомерного диола и диизоцианата:

$$\text{NCO}_{\text{теор}} = \frac{84(M_{\text{олиг,ср}} P_{\text{дииз}} - P_{\text{олиг}} M_{\text{дииз}})}{M_{\text{олиг,ср}} M_{\text{дииз}} (P_{\text{олиг}} + P_{\text{дииз}})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $M_{\text{олиг,ср}}$ — средняя молекулярная масса олигомерного диола (значение из документации изготовителя); $M_{\text{дииз}}$ — молекулярная масса диизоцианата; $P_{\text{олиг}}$ — навеска олигомера, г; $P_{\text{дииз}}$ — навеска диизоцианата, г; 84 — молекулярная масса двух NCO-групп.

Очевидно, что результаты анализа форполимера, синтезированного на основе олигомера, молекулярная масса которого отличается от номинальной, не должны совпадать с теоретическим значением. Используя полученное фактическое значение содержания NCO-групп, можно вычислить уточненное значение молекулярной массы олигомерного диола:

$$M_{\text{олиг}} = \frac{8400 P_{\text{олиг}} M_{\text{дииз}}}{8400 P_{\text{дииз}} - M_{\text{дииз}} \text{NCO}_{\text{факт}} (P_{\text{олиг}} + P_{\text{дииз}})}, \quad (2)$$

где $\text{NCO}_{\text{факт}}$ — фактическое содержание NCO-групп в форполимере, %; $M_{\text{дииз}}$ — молекулярная масса диизоцианата; $P_{\text{олиг}}$ — навеска олигомерного диола, г; $P_{\text{дииз}}$ — навеска диизоцианата, г.

Известно, что использование различных соотношений между NCO и OH-группами при синтезе форполимеров приводит к существенным различиям в свойствах конечного продукта. Истинный форполимер получается в том случае, когда указанное выше соотношение (k) близко к 2. При его более высоких значениях конечный продукт реакции (псевдофорполимер) представляет собой смесь форполимера и исходного диизоцианата. При снижении указанного соотношения меньше 2 молекулярная масса форполимера быстро увеличивается, что сопровождается резким ростом вязкости и делает использование такого форполимера нецелесообразным для применения в технологии свободного литья. С другой стороны, наличие значительного количества свободного диизоцианата в псевдофорполимерах приводит к резкому повышению активности такого форполимера в реакциях отверждения с ис-

Таблица 1. Результаты определения молекулярной массы олигомерных диолов ($n = 3$; $P = 95\%$)**Table 1.** The results for determination of the molecular weight of oligomeric diols ($n = 3$; $p = 95\%$)

Олигомер	$M_{\text{сред}}$	$\text{NCO}_{\text{расч}}, \%$	$M_{\text{эксп}}$	$\text{NCO}_{\text{факт}}, \%$
ПДИ-1К	4000	3,56	3223 ± 70	$3,11 \pm 0,06$
ОМА-2100	2100	6,41	1988 ± 45	$6,23 \pm 0,07$

Таблица 2. Результаты определения содержания NCO-групп в форполимере ($n = 3$; $P = 95\%$)**Table 2.** Results of NCO-groups content determination in the prepolymer ($n = 3$; $P = 95\%$)

Олигомер	Молекулярная масса	$\text{NCO}_{\text{расч}}, \%$	$\text{NCO}_{\text{эксп}}, \%$
ПДИ-1К	3223	2,49	$2,45 \pm 0,04$
ОМА-2100	1988	3,79	$3,75 \pm 0,05$

пользованием в качестве отвердителей ароматических аминов, что резко снижает время жизни неспособности рабочих композиций. Именно поэтому для синтеза рабочих композиций литьевых составов на основе полиуретанмочевин используют форполимеры, весьма близкие по свойствам к истинным (соотношение между NCO и OH-группами составляет обычно 2,03 – 2,06). Зато использование в расчете навесок для передового синтеза задаваемого соотношения $k = 3$ позволило заведомо избежать получения высоковязких форполимеров, неудобных при выполнении анализа.

В табл. 1 приведены данные по определению содержания изоцианатных групп в передовых образцах форполимеров и расчета соответствующих молекулярных масс исходных олигомерных диолов.

Проверку правильности определения молекулярных масс проводили согласно методике получением истинного форполимера при мольном отношении NCO- и OH-групп, равном 2,06. Полученное значение содержания NCO-групп в форполимере сравнивали с рассчитанным по следующей формуле (табл. 2):

$$\text{NCO}_{\text{теор}} = \frac{84(k-1)}{M_{\text{олиг}} + kM_{\text{дииз}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $M_{\text{олиг}}$ — молекулярная масса олигомерного диола; $M_{\text{дииз}}$ — молекулярная масса диизоцианата; k — количество молекул диизоцианата, приходящееся на одну молекулу олигомерного диола; 84 — молекулярная масса двух NCO-групп.

Статистически незначимое различие расчетного и экспериментального значений содержания NCO-групп в полученном форполимере подтверждает правильность предложенного способа оп-

ределения молекулярной массы олигомерных диолов.

Заключение

Таким образом, разработан простой метод оценки содержания изоцианатных групп в уретановых форполимерах на основе бифункциональных олигомеров неустановленной молекулярной массы. Данный метод позволяет также оценить молекулярную массу указанных олигомерных диолов. Получены уравнения, связывающие ожидаемое содержание изоцианатных групп в форполимере с величинами навесок исходных компонентов. Этот универсальный метод может быть рекомендован как дополнительный для оценки молекулярной массы олигомерных диолов в заводских лабораториях.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы АААА-А18-118022290056-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ. под ред. Ф. А. Шутова. — М.: Химия, 1982. — 240 с.
2. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. под ред. Н. П. Апухтиной. — Л.: Химия, 1973. — 304 с.
3. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений — М.: Издательство АН СССР, 1963. — 335 с.
4. ГОСТ 25261–82. Полиэфиры простые и сложные для полиуретанов. Метод определения гидроксильного числа. — М.: Изд-во стандартов, 1982. — 6 с.
5. Padilha de Paula J., Farago P. V., Binhara P. B., et al. Determination of hydroxyl number in aliphatic polyesters and polyethers using a colorimetric method / Polymer Testing. 2008. Vol. 27. N 6. P. 675 – 678.

6. **Темникова Е. В., Хасанов М. Н., Биктимерова А. С.** Определение гидроксильного числа полиэтиленгликолей методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 9. С. 22 – 26.
7. **Otey F. H., Zagoren B. L., Mehlretter C. L.** Determination of Hydroxyl Number of Polyoxyalkylene Ethers by Reaction with Toluene Diisocyanate / J. Appl. Polymer Sci. 1964. Vol. 8. P. 1985 – 1989.
8. ASTM D 2572–97. Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2572-97.htm> (дата обращения 9 августа 2019).

REFERENCES

1. **Buist J. M.** Developments in Polyurethane. Vol. 1. — London: Applied Science Publishers LTD, 1978. — 280 p.
2. **Wright P., Cumming A. P. C.** Solid polyurethane elastomers. — London: Maclaren and Sons, 1969. — 338 p.
3. **Rafikov S. R., Pavlova S. A., Tverdokhlebova I. I.** Methods for determination of molecular weights and polydispersity of

high molecular compounds. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1963. — 335 p. [in Russian].

4. State standard GOST 25261–82. Polyethers and polyesters for polyurethanes. Method of hydroxyl value determination. — Moscow: Izd. standartov, 1982. — 6 p. [in Russian].
5. **Padilha de Paula J., Farago P. V., Binhara P. B., et al.** Determination of hydroxyl number in aliphatic polyesters and polyethers using a colorimetric method / Polymer Testing. 2008. Vol. 27. N 6. P. 675 – 678.
6. **Temnikova Ye. V., Khasanov M. N., Biktimerova A. S.** Determination of hydroxyl number of polyethylene glycols (PEG) by differential scanning calorimetry / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 9. P. 22 – 26 [in Russian].
7. **Otey F. H., Zagoren B. L., Mehlretter C. L.** Determination of Hydroxyl Number of Polyoxyalkylene Ethers by Reaction with Toluene Diisocyanate / J. Appl. Polymer Sci. 1964. Vol. 8. P. 1985 – 1989.
8. ASTM D 2572–97. Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2572-97.htm> (accessed August 9, 2019).

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-25-32>

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© **Алексей Сергеевич Куркин**

МГТУ имени Н. Э. Баумана; Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; e-mail: askurkin@mail.ru

*Статья поступила 19 апреля 2019 г. Поступила после доработки 21 октября 2019 г.
Принята к публикации 23 октября 2019 г.*

Регулирование параметров технологического производства позволяет получать заданные свойства металла. Выбор таких параметров возможен на основе компьютерного моделирования процессов с учетом структурных и фазовых превращений металла. Цель работы — исследование основных диффузионных и бездиффузионных процессов превращений легированных сталей при нагреве и охлаждении с использованием методов математического моделирования. Проведен сравнительный анализ уравнений кинетики фазовых превращений, включающий сопоставление уравнений Колмогорова – Аврами и Остина – Рикетта, по-разному описывающих зависимость скорости диффузионного превращения от времени и достигнутой степени превращения. Установлено, что уравнение Остина – Рикетта эквивалентно уравнению Колмогорова – Аврами, но с плавным убыванием экспоненты Аврами в ходе превращения. Показаны преимущества уравнения Колмогорова – Аврами при моделировании кинетики ферритно-перлитного и бейнитного превращений, применимость уравнения для моделирования кинетики превращений мартенсита при отпуске стали, определены параметры для описания процесса отпуска (для стали 35) при различных температурах. Кроме того, проведен анализ уравнений на основе параметра Холломо-на – Яффе, диаграмм мартенситного превращения легированных сталей и недостатков применяемого для их описания уравнения Койстинена – Марбургера. На основе полученных результатов предложены уравнения зависимости степени превращения от температуры (аналогичные уравнениям Колмогорова – Аврами и Остина – Рикетта) с минимальным количеством параметров, которые могут быть найдены по опубликованным данным. Проведен итерационный алгоритм определения параметров предложенной модели, обеспечивающий минимальное среднеквадратичное отклонение построенной зависимости от исходных экспериментальных результатов. Представлена зависимость точности аппроксимации от температуры начала превращения. Выявлен сложный характер развития мартенситного превращения у легированных сталей. Показано преимущество использования уравнения типа Остина – Рикетта при построении моделей по ограниченному объему экспериментальных данных. Полученные результаты позволяют распространить подходы, применяемые при моделировании диффузионных процессов распада аустенита, на описание процессов образования и распада мартенсита в легированных сталях.

Ключевые слова: уравнение Колмогорова – Аврами; уравнение Остина – Рикетта; мартенситное превращение; легированная сталь; распад мартенсита при отпуске.

MATHEMATICAL RESEARCH OF THE PHASE TRANSFORMATION KINETICS OF ALLOYED STEEL

© **Alexey S. Kurkin**

Bauman Moscow State Technical University; 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005, Russia; e-mail: askurkin@mail.ru

Received April 19, 2019. Revised October 21, 2019. Accepted October 23, 2019.

Regulation of the process parameters allows obtaining the desired properties of the metal. Computer simulation of technological processes with allowance for structural and phase transformations of the metal forms the basis for the proper choice of those parameters. Methods of mathematical modeling are used to study the main diffusion and diffusion-free processes of transformations in alloyed steels during heating and cooling. A comparative analysis of the kinetic equations of phase transformations including the Kolmogorov – Avrami and Austin – Rickett equations which describe in different ways the time dependence of the diffusion transformation rate and attained degree of transformation has been carried out. It is shown that the Austin – Rickett equation is equivalent to the Kolmogorov – Avrami equation with a smooth decrease of the Avrami exponent during the transformation process. The advantages of the Kolmogorov – Avrami equation in modeling the kinetics of ferrite-pearlite and bainite transformations and validity of this equation for modeling the kinetics of martensite transformations during tempering are shown. The parameters for describing the tempering process of steel 35 at different temperatures are determined. The proposed model is compared with equations based on the Hollomon – Jaffe parameter. The diagrams of martensitic transformation of alloyed steels and disadvantages of the Koistinen – Marburger equation used to describe them are analyzed. The equations of the temperature dependence of the transformation degree, similar to the Kolmogorov – Avrami and Austin – Rickett equations, are derived. The equations contain the minimum set of the parameters that can be found from published data. An iterative algorithm for determining parameters of the equations is developed, providing the minimum standard deviation of the constructed dependence from the initial experimental data. The dependence of the accuracy of approximation on the temperature of the onset of transformation is presented. The complex character of the martensitic transformation development for some steels is revealed. The advantage of using equations of the Austin – Rickett type when constructing models from a limited amount of experimental data is shown. The results obtained make it possible to extend the approaches used in modeling diffusion processes of austenite decomposition to description of the processes of formation and decomposition of martensite in alloyed steels.

Keywords: Kolmogorov – Avrami equation; Austin – Rickett equation; martensitic transformation; alloyed steel; martensite decomposition during tempering.

Введение

Традиционный подход к изготовлению металлических конструкций состоит в придании им необходимой формы методами литья, обработки давлением и сварки с последующим обеспечением требуемых свойств за счет термической обработки металла. Однако такой подход оправдан для небольших компактных изделий. В случае массивных деталей и конструкций со сложным внутренним устройством возможности термообработки весьма ограничены.

Во время некоторых технологических процессов изготавливаемая конструкция испытывает многократный нагрев. В первую очередь это относится к многопроходной сварке и аддитивным технологиям (3D-печати). Регулирование параметров режима, позволяющее получать необходимые свойства добавляемых слоев металла без последующей термической обработки, возможно только на основе компьютерного моделирования технологических процессов с учетом структурных и фазовых превращений материала.

Современная теория фазовых превращений легированных сталей ориентирована на распад аустенита при однократном охлаждении с различными скоростями. Для более сложных термических циклов необходимы математические модели, учитывающие возможность перехода от охлаждения к нагреву и наоборот при любой температуре.

Математическая сложность модели при компьютерной реализации не создает серьезных проблем, но важно ограничить количество ее параметров и упростить их экспериментальное определение. Оптимальными представляются такие модели, параметры которых могут быть найдены путем статистической обработки опубликованных диаграмм превращений.

Цель работы — разработка математических моделей для описания основных диффузионных и бездиффузионных процессов превращений легированных сталей при нагреве и охлаждении.

Кинетические уравнения фазовых превращений легированных сталей

Диффузионное превращение. Кинетика диффузионного превращения может быть описана дифференциальным уравнением

$$\frac{dp}{dt} = n \frac{f_0 f_1}{t}, \quad (1)$$

где p — степень превращения, меняющаяся от 0 до 1 (отношение массы образовавшейся новой фазы к общей массе материала, участвующего в превращении); n — параметр процесса, зависящий от химического состава материала; t — время от начала превращения; f_0 и f_1 — функции от степени превращения, отображающие переход

ные процессы в начале и конце превращения (при $p \rightarrow 0$ и $p \rightarrow 1$).

Экспериментальные исследования показали, что на установившейся стадии процесса ($p \approx 0,5$) скорость превращения dp/dt монотонно убывает с течением времени. Кроме того, в самом начале и в конце процесса она, как правило, близка к нулю.

Для описания таких процессов можно использовать различные математические функции. Выбор входящих в них параметров позволяет добиться необходимой точности воспроизведения экспериментальных данных.

Наиболее широкое применение для изотермических условий нашли уравнения Колмогорова – Аврами [1] и Остина – Рикетта [2], использующие одну и ту же линейную функцию

$$f_1 = 1 - p, \quad (2)$$

описывающую убывание скорости в конце превращения в связи с исчерпанием распадающейся фазы.

Рост новой фазы происходит путем возникновения ее зародышей в зонах с наиболее благоприятным содержанием примесей, а также путем роста самих зародышей за счет превращения на их поверхности. По мере увеличения суммарной площади поверхности зародышей рост ускоряется. В уравнении Остина – Рикетта это ускорение описывает линейная функция

$$f_0 = p, \quad (3)$$

в уравнении Колмогорова – Аврами —

$$f_0 = -\ln(1 - p). \quad (4)$$

Уравнение Колмогорова – Аврами опирается на физическую модель [1] образования и роста зародышей новой фазы. При этом текущая степень превращения может быть найдена по формуле

$$p = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{50}} \right)^n \ln 2 \right]. \quad (5)$$

Параметры формулы — экспонента Аврами n , определяющая кинетику процесса, и период полураспада t_{50} — зависят от химического состава стали и температуры, при которой превращение протекает.

На рис. 1 представлены зависимости $p(t)$ при постоянном значении $t_{50} = 100$ с и различных n . Видно, что при $1 \leq n \leq 4$ скорость превращения на начальном этапе мала (так называемый инкубационный период). Причем чем выше n , тем больше относительная продолжительность инку-

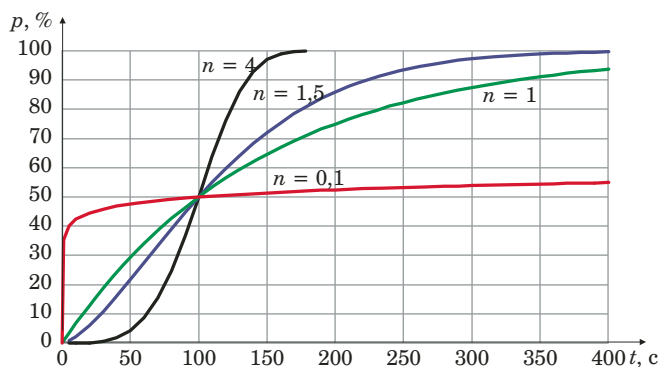


Рис. 1. Зависимости степени превращения от времени

Fig. 1. Time dependences of the transformation degree

бационного периода, после которого скорость превращения резко возрастает, а затем вновь снижается по мере исчерпания распадающейся фазы. При $n < 1$ скорость превращения максимальна уже в самом начале процесса.

Период полураспада t_{50} (время, за которое степень превращения достигает 50 %) — масштабный множитель, который не меняет форму кривой на диаграмме превращения. Параметр t_{50} существенно зависит от температуры [3].

Уравнение Остина – Рикетта

$$p = \frac{1}{1 + (t_{50}/t)^n} \quad (6)$$

сопоставляли с уравнением Колмогорова – Аврами (5). Видно, что при малых значениях степени превращения ($p \ll 1$) уравнения совпадают, поскольку $-\ln(1 - p) \approx p$. По мере развития превращения его скорость по уравнению (6) все больше снижается по сравнению с уравнением (5). Таким образом, уравнение Остина – Рикетта с постоянным значением параметра n эквивалентно уравнению Колмогорова – Аврами с переменным значением n , уменьшающимся к концу превращения.

В среднем уравнение Остина – Рикетта дает лучшее согласование результатов расчета с экспериментальными данными [4]. Вероятно, это относится к тем случаям, когда в процессе фазового превращения происходит изменение механизма роста новой фазы. Например, экспериментальные исследования ферритного превращения хромистых сталей показали, что начальную стадию процесса можно описать уравнением (5) с экспонентой Аврами $n \approx 4$ [5]. Начиная с определенной степени превращения, происходит резкое изменение кинетики процесса и конечная стадия уже описывается уравнением с $n \approx 1$. Такое поведение материала объясняется зарождением ферритной фазы сначала на границах аустенитных зерен и затем последующим исчерпанием мест

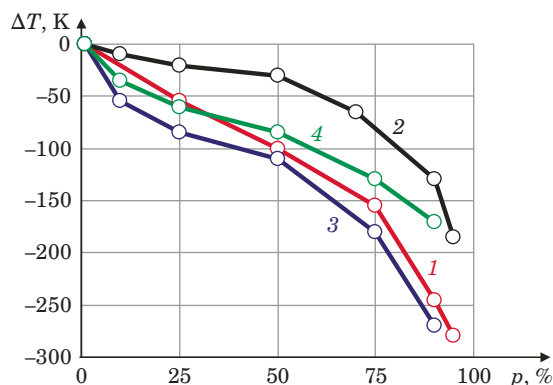


Рис. 2. Диаграммы мартенситного превращения сталей 45Г2 (1), 30ХМ (2), 40Н (3) и 40Н2 (4)

Fig. 2. Martensite transformation diagrams of steels 45G2 (1), 30KhM (2), 40N (3) and 40N2 (4)

зарождения. Уменьшение n (с 2 до 1) фиксировали также при бейнитном превращении [6].

Точность аппроксимации экспериментальных данных оценивали с помощью представления кинетической диаграммы превращения в логарифмических координатах. Для уравнения Колмогорова – Аврами выражения этих координат имеют вид:

$$\bar{t} = \ln t, \quad \bar{p} = \ln[-\ln(1-p)], \quad (7)$$

а в случае уравнения Остина – Рикетта —

$$\bar{t} = \ln t, \quad \bar{p} = \ln \frac{p}{1-p}. \quad (8)$$

В логарифмических координатах уравнения (5) и (6) приобретают линейный вид

$$\bar{p} = n\bar{t} + b, \quad (9)$$

где $b = \ln(\ln 2) - n \ln t_{50}$ и $b = -n \ln t_{50}$ соответственно.

Линейный характер диаграммы свидетельствует о постоянстве значений параметров уравнения на протяжении всего процесса превращения. Для каждой марки стали целесообразно использовать то из уравнений, которое обеспечивает наименьшее отклонение зависимости $\bar{p}(\bar{t})$ от прямой.

Мартенситное превращение. Скорость охлаждения стального образца в температурном интервале мартенситного превращения не может быть высокой, поэтому обычно степень превращения по мере охлаждения держится на уровне предельно достижимой при данной температуре. Таким образом, степень мартенситного превращения аустенита — функция от температуры.

На рис. 2 представлены диаграммы мартенситного превращения сталей с различным леги-

рованием, полученные в условиях непрерывного охлаждения [7].

За начало превращения, как правило, принимают температуру образования 1 % мартенсита M_{01} . От нее отсчитывают переохлаждение ΔT , по мере развития которого скорость превращения сначала растет, а затем убывает. Ход превращения может быть описан уравнением, аналогичным (5), при использовании в качестве аргумента температуры T :

$$p = 1 - \exp \left[- \left(\frac{M_s - T}{M_s - M_{50}} \right)^m \ln 2 \right], \quad (10)$$

где m — параметр, зависящий от химического состава материала; M_{50} — температура, при которой происходит превращение в мартенсит половины исходного количества аустенита; M_s — температура, выше которой мартенсит не образуется ($p = 0\%$) (M_s не может быть измерена экспериментально).

В логарифмических координатах

$$\overline{\Delta T} = \ln(M_s - T), \quad \bar{p} = \ln[-\ln(1-p)] \quad (11)$$

выражение (10) обращается в линейное уравнение

$$\bar{p} = \ln(\ln 2) + m[\overline{\Delta T} - \ln(M_s - M_{50})]. \quad (12)$$

На рис. 3 приведены диаграммы мартенситного превращения в логарифмических координатах. Видно, что для некоторых сталей (например, для стали 45Г2) точки диаграммы лежат вблизи прямой (см. рис. 3, а, кривая 1).

Это позволяет определить параметры уравнения (10) (для 45Г2 $M_s = 290^\circ\text{C}$, $M_{50} = 200^\circ\text{C}$, $m = 1,6$). Для других сталей (например, 30ХМ) точки образуют ломаную линию из двух прямых отрезков (см. рис. 3, а, кривая 2) (для 30ХМ при $p < 50\%$ $m = 2,3$, при $p > 50\%$ $m = 0,9$). Возможно, билинейный характер кривой свидетельствует о смене механизма превращения.

Для описания мартенситного превращения применяют также модель Койстинена – Марбургера [8] — частный случай уравнения (10) при $m = 1$. Однако зачастую она не пригодна. В нашем случае (см. рис. 2) лишь для стали 30ХМ ее использование оправдано для описания заключительной стадии процесса. Характер диаграмм показывает, что при постоянной скорости охлаждения скорость превращения вначале растет, что возможно при $m > 1$.

Как правило, экспериментальные диаграммы мартенситного превращения строят всего по двум-трем точкам (начало превращения и температуры образования 50 и 90 % мартенсита). Для линейного случая определение параметров урав-

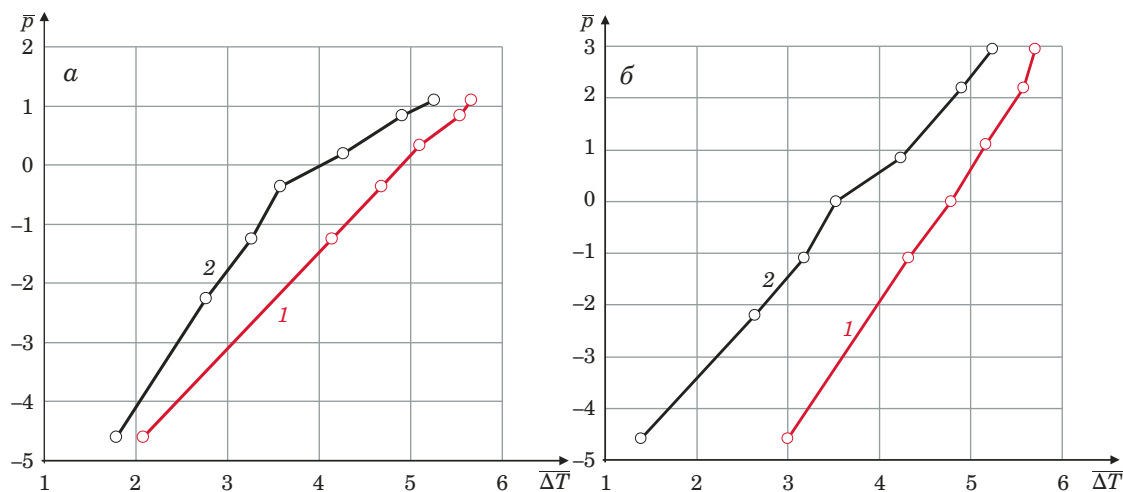


Рис. 3. Диаграммы мартенситного превращения в логарифмических координатах по формулам (11) (а) и (14) (б)

Fig. 3. Martensite transformation diagrams in logarithmic coordinates: *a* — according to formulas (11); *b* — according to formulas (14)

нения (10) не вызывает затруднений. В общем случае предпочтительнее использовать уравнение на основе формулы Остина – Рикетта

$$p = \frac{1}{1 + \left(\frac{M_s - M_{50}}{M_s - T} \right)^m}, \quad (13)$$

поскольку в логарифмических координатах

$$\overline{\Delta T} = \ln(M_s - T), \quad \overline{p} = \ln \frac{p}{1-p} \quad (14)$$

за счет соответствующего подбора M_s расположение экспериментальных точек близко к линейному (рис. 3, б, кривые 1, 2). Это дает возможность подобрать параметры уравнения (13) по ограниченному объему экспериментальных данных для различных марок легированной стали.

Процедуру определения параметров уравнения (13) можно автоматизировать, оформив ее в виде компьютерной программы. При этом в качестве исходных данных необходимо иметь не менее трех значений температур для различных степеней мартенситного превращения (включая температуру начала превращения M_{01}). Алгоритм включает перебор значений M_s (начиная с M_{01}) и расчет на каждом шаге логарифмических координат крайних из имеющихся экспериментальных точек (по ним определяется m). Так, если известны M_{01} ($p = 1\%$), M_{50} ($p = 50\%$) и M_{90} ($p = 90\%$), то

$$m = \frac{\ln \frac{0,90}{1-0,90} - \ln \frac{0,01}{1-0,01}}{\ln(M_s - M_{90}) - \ln(M_s - M_{01})}. \quad (15)$$

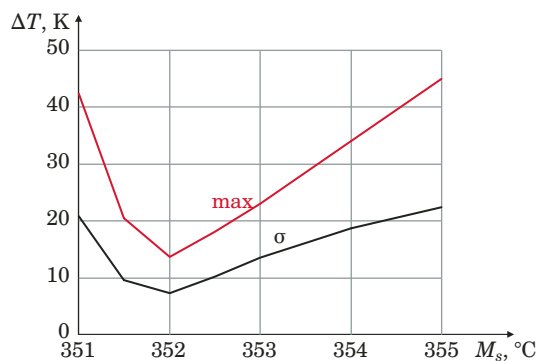


Рис. 4. Зависимости погрешностей аппроксимации от M_s

Fig. 4. Dependence of the approximation error on M_s

Имея M_s , M_{50} и m , можно для любой p рассчитать температуру достижения этой степени превращения по формуле

$$T = M_s - (M_s - M_{50}) \left(\frac{p}{1-p} \right)^{1/m}, \quad (16)$$

полученной из уравнения (13).

Перебор M_s продолжается до тех пор, пока уменьшается сумма квадратов отклонений рассчитанных температур от экспериментальных. Окончательно принимаются те значения параметров, при которых сумма квадратов отклонений температур минимальна.

Используя предложенный алгоритм, для стали 30ХМ получили следующие значения параметров: $M_s = 352^\circ\text{C}$, $M_{50} = 320^\circ\text{C}$, $m = 1,66$. При них максимальная (max) погрешность аппроксимации составляет 14, среднеквадратичная (σ) — 7 К (рис. 4), т.е. погрешности минимальны.

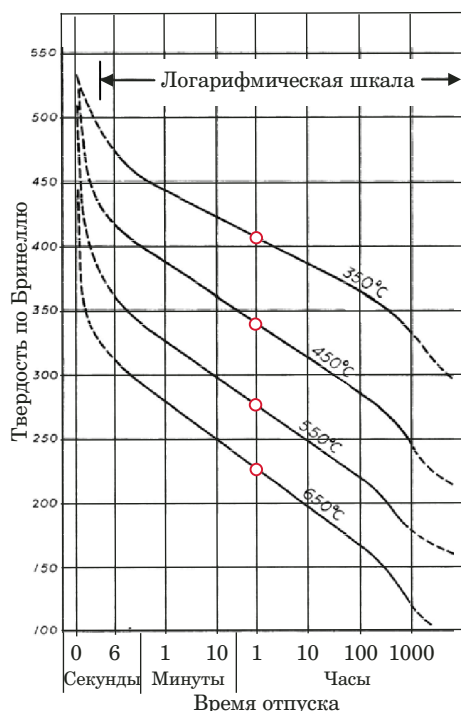


Рис. 5. Зависимость твердости закаленной стали 35 от длительности отпуска

Fig. 5. The dependence of the hardness of quenched steel 35 on the duration of tempering

Аналогичный подход можно применить для математического описания температурной зависимости максимальной степени бейнитного превращения.

Отпуск стали. Основное снижение твердости мартенсита при отпуске происходит достаточно быстро (в течение первых секунд после нагрева) [9]. В дальнейшем, начиная примерно с десятой секунды выдержки при постоянной температуре отпуска T , зависимость твердости стали от логарифма времени выдержки при этой температуре близка к линейной (рис. 5).

Исходная твердость, после закалки равная твердости мартенсита, по мере выдержки снижается, приближаясь к твердости перлита. Поскольку твердость стали зависит от соотношения концентрации структурных компонентов, изменение твердости при отпуске можно интерпретировать как частичное превращение мартенсита в бейнит, а затем — в перлит [9].

Процесс изменения твердости при постоянной температуре отпуска чаще всего описывают уравнением Холломона – Яффе [10], приводящим к логарифмической зависимости твердости от времени отпуска. Однако оно не отображает резкого падения твердости на первых секундах пребывания мартенсита при температуре отпуска.

Анализ формул (2) и (4) показывает, что при средних значениях степени превращения про-

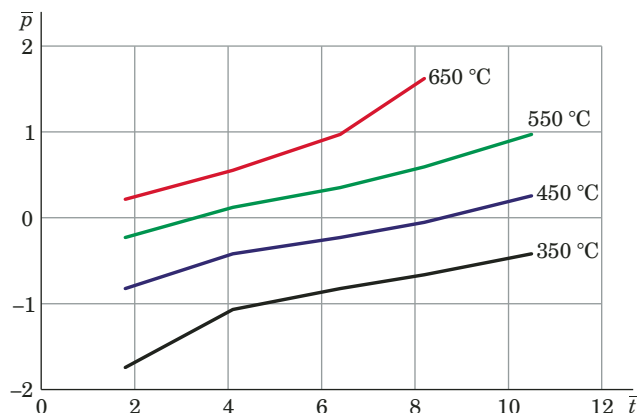


Рис. 6. Диаграмма превращения мартенсита в бейнит в логарифмических координатах (7) для стали 35

Fig. 6. Diagram of martensite — bainite transformation in logarithmic coordinates (7) for steel 35

изведение функций $f_0 f$ меняется незначительно (не более чем на 30 % при изменении p от 0,1 до 0,73). В этом случае интегрирование уравнения (1) дает зависимость степени превращения от времени, близкую к логарифмической. Поэтому модель Холломона – Яффе можно считать упрощенной версией уравнения Колмогорова – Аврами.

Как известно, для стали 35 твердость по Виккерсу мартенситной фазы составляет 550 единиц, бейнитной — 240, перлитной — 200 [11]. Если считать причиной уменьшения твердости превращение мартенсита в бейнит, то можно по значениям твердости получить зависимости степени превращения от времени выдержки при различных температурах.

Представим эти зависимости в логарифмических координатах (7) (рис. 6), в которых уравнение (5) обращается в линейное. Видно, что кривые $\bar{p}(\bar{t})$ близки к прямым, причем их наклон слабо зависит от температуры, что свидетельствует о постоянстве экспоненты Аврами ($n \approx 0,1$). При таком значении n превращение начинается без инкубационного периода, т.е. с максимальной скоростью, которая затем монотонно убывает (см. рис. 1).

Для второго параметра уравнения Колмогорова – Аврами — периода полураспада t_{50} — получили следующую зависимость от температуры (сталь 35):

$$t_{50} = \exp[0,059(537 - T)]. \quad (17)$$

Отметим, что полученные результаты в целом согласуются с моделью процесса отпуска легированной стали 55NiCrMoV7, построенной на основе уравнения (5) ($n \approx 0,05$) [12].

Результаты исследований процесса отпуска сталей часто представляют в виде зависимости

твердости от температуры при фиксированном времени выдержки. Из (5) получаем

$$t_{50} = t \left[\frac{\ln 2}{-\ln(1-p)} \right]^{1/n}. \quad (18)$$

Формула (18) позволяет использовать данные по температурной зависимости твердости для уточнения выражения (17) для различных марок стали.

Процесс отпуска протекает при любой температуре ниже температуры начала распада аустенита A_1 . По мере снижения температуры скорость превращения падает (вплоть до нуля). Температура даже высокого отпуска, как правило, не превышает 650°C , поэтому экспериментальные данные по снижению твердости в перлитной области весьма ограничены. Можно принять, что в этой области происходит превращение мартенсита и бейнита в перлит с теми же значениями параметров уравнения (5), что и при превращении мартенсита в бейнит. Превращение бейнита в перлит сопровождается менее заметным снижением твердости, поскольку уровни твердости этих фаз близки (например, для стали 35 240 и 200 единиц по Виккерсу).

Обсуждение результатов

Уравнения Колмогорова – Аврами и Остина – Рикетта, несмотря на различие исходных предпосылок, дают близкие по уровню сложности и степени соответствия экспериментальным данным математические модели и могут быть использованы при описании процессов диффузионных и бездиффузионных превращений легированных сталей. Их сопоставление показало, что уравнение Колмогорова – Аврами лучше подходит для более простых процессов диффузионных превращений, а Остина – Рикетта — для таких, в ходе которых происходит смена механизма превращения, приводящая к торможению на конечной стадии процесса.

Преимущества уравнений (5) и (6) следующие:

- 1) подтверждены большим объемом экспериментальных данных;
- 2) сравнительно просты и содержат небольшое (два) количество параметров, требующих экспериментального определения.

Как известно, результаты экспериментальных исследований структурных превращений всегда имеют существенное рассеяние. В принципе, для аппроксимации экспериментальных данных подходит любая функция из класса сигмOID — плавных кривых S-образной формы [13, 14].

Увеличение числа параметров сигмоидальной кривой, разумеется, повышает точность аппроксимации. Такое усложнение можно ввести и в уравнения (5) и (6), если считать параметры n и t_{50} функциями не только от температуры, но и от времени или степени превращения. Однако в этом случае для идентификации модели (определения значений параметров для конкретной марки стали) потребуется соответствующее количество экспериментальных точек на кинетической диаграмме превращения. Поскольку большинство опубликованных диаграмм представлены всего двумя кривыми, соответствующими началу и концу превращения (появлению 1 и 99 % новой фазы), подобное усложнение исключит их использование.

При бездиффузионном мартенситном превращении процесс развивается по мере снижения температуры, но характер функции изменения степени превращения оказался близок к кинетическому уравнению диффузионного превращения. Наилучшее согласование с экспериментальными данными для исследуемых легированных сталей (см. рис. 2) дало уравнение, аналогичное уравнению Остина – Рикетта.

Снижение твердости стали при отпуске также можно рассматривать как процесс структурного превращения. Такой подход дает возможность построить более адекватную математическую модель, чем применяемое в настоящее время уравнение Холломоуна – Яффе.

Заключение

Предложенные уравнения позволяют распространить подходы, применяемые при моделировании диффузионных процессов распада аустенита, на моделирование процессов образования и распада мартенсита в легированных сталях. Модели включают минимальное количество параметров, которые могут быть определены по опубликованным диаграммам закалки и отпуска. Наиболее сложными для моделирования фазовых превращений в условиях произвольного термического цикла остаются процесс образования аустенита при нагреве и процессы в переходных интервалах температур, в которых превращения протекают не до конца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов / Изв. АН СССР. Серия математическая. 1937. № 3. С. 355 – 359.
2. Austin J. B., Rickett R. L. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature / Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. 1939. Vol. 135. P. 396 – 443.

3. Куркин А. С., Бобринская В. Ю. Обработка диаграмм изотермического распада аустенита для построения полных C-образных кривых / Сварка и диагностика. 2019. № 2. С. 32 – 37.
4. Starink M. J. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature / Journal of Material Science. 1997. Vol. 32. P. 397 – 415.
5. Mirzayev D. A., Okishev K. Yu., Schastlivtsev V. M., Mirzoyev A. A., Yakovleva I. L., Karzunov S. E. Kinetics of ferrite formation in Fe – 9% Cr alloys with various concentrations of interstitial impurities / The Physics of metals and metallurgy. 1998. Vol. 86. N 6. P. 590 – 600.
6. Мирзаев Д. А., Окишев К. Ю., Счастливцев В. М. и др. Кинетика образования бейнита и пакетного мартенсита / ФММ. 2000. Т. 90. Вып. 5. С. 55 – 65.
7. Попов А. А., Попова Л. Е. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита. — М.: Металлургия, 1965. — 496 с.
8. Koistinen D. P., Marburger R. E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels / Acta Metallica. 1959. N 7. P. 59 – 60.
9. Bain E. C. Functions of the Alloying Elements in Steel. — Cleveland: American Society for Metals., 1939. — 312 p.
10. Hollomon J. H., Jaffe J. H. Time-temperatures relations in tempering steel / Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. 1945. Vol. 162. P. 223 – 249.
11. Kurkin A. S., Makarov E. L., Kurkin A. B., Rubtsov D. E., Rubtsov M. E. Parameters of Models of Structural Transformations in Alloy Steel Under Welding Thermal Cycle / Metal Science and Heat Treatment. 2017. Vol. 59. Issue 1. P. 124 – 130.
12. Zhang Z., Delagnes D., Bernhart G. Microstructure evolution of hot-work tool steels during tempering and definition of a kinetic law based on hardness measurements / Materials Science and Engineering A. 2004. Vol. 380. P. 222 – 230.
13. Application of Analytical Methods for Predicting the Structures of Steel Phase Transformations in Welded Joints / Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics. 2015. Vol. 14. N 2. P. 61 – 72.
14. Юдин Ю. В., Майсурадзе М. В., Куклина А. А. Использование логистической функции для описания изотермического бейнитного превращения в конструкционных сталях / Сталь. 2017. № 3. С. 52 – 56.
2. Austin J. B., Rickett R. L. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature / Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. 1939. Vol. 135. P. 396 – 443.
3. Kurkin A. S., Bobrinskaya V. Yu. The austenite decomposition diagrams processing to build the complete C-shaped curves / Svarka Diagn. 2019. N 2. P. 32 – 37 [in Russian].
4. Starink M. J. Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature / Journal of Material Science. 1997. Vol. 32. P. 397 – 415.
5. Mirzayev D. A., Okishev K. Yu., Schastlivtsev V. M., Mirzoyev A. A., Yakovleva I. L., Karzunov S. E. Kinetics of ferrite formation in Fe – 9% Cr alloys with various concentrations of interstitial impurities / The Physics of metals and metallurgy. 1998. Vol. 86. N 6. P. 590 – 600.
6. Mirzayev D. A., Okishev K. Yu., Schastlivtsev V. M., et al. The kinetics of bainite and packet martensite formation / FMM. 2000. Vol. 90. Issue 5. P. 55 – 65 [in Russian].
7. Popov A. A., Popova L. E. Isothermal and thermokinetic diagrams of supercooled austenite decomposition. — Moscow: Metallurgiya, 1965. — 496 p. [in Russian].
8. Koistinen D. P., Marburger R. E. A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels / Acta Metallica. 1959. N 7. P. 59 – 60.
9. Bain E. C. Functions of the Alloying Elements in Steel. — Cleveland: American Society for Metals., 1939. — 312 p.
10. Hollomon J. H., Jaffe J. H. Time-temperatures relations in tempering steel / Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. 1945. Vol. 162. P. 223 – 249.
11. Kurkin A. S., Makarov E. L., Kurkin A. B., Rubtsov D. E., Rubtsov M. E. Parameters of Models of Structural Transformations in Alloy Steel Under Welding Thermal Cycle / Metal Science and Heat Treatment. 2017. Vol. 59. Issue 1. P. 124 – 130.
12. Zhang Z., Delagnes D., Bernhart G. Microstructure evolution of hot-work tool steels during tempering and definition of a kinetic law based on hardness measurements / Materials Science and Engineering A. 2004. Vol. 380. P. 222 – 230.
13. Application of Analytical Methods for Predicting the Structures of Steel Phase Transformations in Welded Joints / Journal of Applied Mathematics and Computational Mechanics. 2015. Vol. 14. N 2. P. 61 – 72.
14. Yudin Yu. V., Maisuradze M. V., Kuklina A. A. Describing the isothermal bainitic transformation in structural steels by a logistical function / Steel in Translation. 2017. Vol. 47. N 3. P. 213 – 218.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-33-37>

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

© Валентин Владимирович Сафонов^{1*}, Сергей Викторович Сапожников¹, Дарья Александровна Морозова², Евгений Владимирович Зайцев²

¹ Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство); Россия, 117997, Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1; *e-mail: svv.staff.msta.ac.ru@mail.ru

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Статья поступила 13 марта 2019 г. Поступила после доработки 17 сентября 2019 г. Принята к публикации 25 сентября 2019 г.

В настоящее время электрофоретическое осаждение — один из наиболее актуальных технологических методов получения электропроводящих материалов. С его помощью впервые получены электропроводящие материалы на основе углеродных волокон (УВ) с использованием оксида графена (ГО) и наночастиц серебра, обладающие повышенными электропроводностью, поверхностной активностью, физическими и механическими свойствами. Цель работы — исследование углеродных электропроводящих текстильных материалов и разработка способа их получения методом электрофоретического осаждения оксида графена с использованием гальванического осаждения из электролита наночастиц серебра. Электрофоретическое осаждение выполняли с шагом 1 см при постоянном напряжении 160 В в течение 20, 40 и 60 с. Результаты ИК-спектроскопии показали, что частицы ГО закрепились на углеродных текстильных материалах. Полученные таким образом углеродные материалы (УВ/ГО/НЧ Ag/60) образуют новую структуру с несколькими слоями оксида графена и наночастиц серебра. При этом отложение ГО повышает шероховатость поверхности УВ, что способствует улучшению смачиваемости и адгезии материала. Анализ спектров, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал, что у УВ произошли значительные изменения в энергии связи возбужденных фотоэлектронов. По сравнению с исходными УВ у них фиксировали увеличение доли серебра и кислорода, а отношение углерода к кислороду уменьшилось. Предложенная методика позволила получить углеродные текстильные материалы с показателями электропроводности, в 2,5 раза превышающими исходные. Введение наночастиц серебра способствовало заполнению поверхностных трещин в волокнах. Возрастание доли восстановленного ОГ позволило значительно повысить шероховатость поверхности, электропроводность, поверхностную энергию и улучшить экранирующие свойства углеродных текстильных материалов (значения эффективности экранирования у полученных материалов на 24,4 % выше, чем у исходных УВ). В перспективе подобные электропроводящие материалы можно будет с успехом использовать в технических текстильных изделиях.

Ключевые слова: электропроводящие; оксид графена; наночастицы серебра; углеродные волокна; материалы; электрофоретическое осаждение.

STUDY OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON TEXTILE MATERIALS OBTAINED BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF GRAPHENE OXIDE

© Valentin V. Safonov^{1*}, Sergey V. Sapozhnikov¹, Darya A. Morozova², Evgeny V. Zajcev²

¹ Kosygin University (Tech. Design. Art); ul. Sadovnicheskaya 33, str. 1, Moscow, 17997, Russia; e-mail: svv.staff.msta.ac.ru@mail.ru

² Mendeleev University of Chemical Technology; Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047, Russia.

Received March 13, 2019. Revised September 17, 2019. Accepted September 25, 2019.

Electrophoretic deposition is currently one of the most relevant technological methods for production of electrically conductive materials. In the work, the method of electrophoretic deposition obtained Electrically conductive materials based on carbon fibers (CF) have been obtained for the first time by electro-

phoretic deposition using graphene oxide (GO) and silver nanoparticles. The obtained materials exhibit increased electrical conductivity, surface activity, and enhanced physical and mechanical properties. The purpose of the study is development of the methods for producing electrically conductive carbon textile materials by electrophoretic deposition of graphene oxide using galvanic deposition of silver nanoparticles from an electrolyte. Electrophoretic deposition was performed in 1 cm increments and at a constant voltage of 160 V during 20, 40, and 60 sec. Infrared spectroscopy data showed that GO particles are fixed on carbon textile materials. The carbon textile materials (CF/GO/NP Ag/60) thus obtained formed a new structure with several layers of graphene oxide and silver nanoparticles. The CF deposition increases the surface roughness of the hydrocarbon and thus improving the wettability and adhesion. An analysis of the spectra obtained by X-ray photoelectron spectroscopy for CF showed significant changes in the binding energy and the energy of excited photoelectrons. Compared with the initial hydrocarbons, the obtained carbon materials exhibited an increased content of silver and oxygen, whereas carbon to oxygen ratio decreased. The developed technique allowed us to obtain carbon textile materials with high electrical conductivity being 2.5 as much the original CF. Introduction of the silver nanoparticles contributes to filling of the surface cracks in CF. An increase in the share of reduced graphene oxide can significantly increase the surface roughness, electrical conductivity, surface energy and improve the screening properties of carbon textile materials. The effectiveness of screening in the obtained materials is 24.4 % higher than that in the initial CF which expands the potentiality of their application in novel technical textile products of the future.

Keywords: electrically conductive materials; graphene oxide; silver nanoparticles; carbon fiber; textile materials; electrophoretic deposition.

Введение

На сегодняшний день в связи с ростом электромагнитного загрязнения окружающей среды, вызванного использованием персональных компьютеров, мобильных телефонов и др., большую актуальность приобретает производство электропроводящих текстильных материалов и волокон [1, 2]. Один из технологических методов получения таких материалов — электрофоретическое осаждение, представляющее собой направленное движение заряженных частиц дисперсной фазы суспензии в электрическом поле, их агрегирование в приэлектродном пространстве и гетерокоагуляцию на поверхности электрода [3].

Главное преимущество электрофоретического осаждения — улучшение функциональных свойств исходных материалов в готовых изделиях. Метод широко применяют в промышленности также благодаря равномерному покрытию различных материалов любой формы с относительно высокой скоростью, возможности его автоматизации и контроля процесса. При этом затраты существенно ниже по сравнению с другими технологиями. Однако электрофоретические покрытия с заданными функциональными свойствами, необходимой структурой, адгезией и прочностью способны образовываться лишь при оптимальном соотношении свойств суспензии и режима осаждения [4].

Материалы методом электрофоретического осаждения наносят либо при постоянном напряжении, либо при постоянном токе. Процесс характеризуется толщиной и равномерностью покрытия, отношением массы покрытия к количеству электричества, пошедшего на его образование (условным выходом по току), выходом осадка, приходящегося на единицу поверхности.

Электрофоретическое осаждение микро- и наноструктурированных материалов на всевозможные подложки широко используют в различных областях материаловедения [5]. Электроосаждение из дисперсий осуществляют путем переноса частиц в неподвижной жидкой среде к одному из электродов — аноду или катоду [6 – 11].

Цель работы — исследование углеродных электропроводящих текстильных материалов и разработка способа их получения методом электрофоретического осаждения оксида графена с использованием гальванического осаждения из электролита наночастиц серебра.

Методы, материалы, оборудование

Электропроводящие материалы, обладающие повышенными электропроводностью, поверхностной активностью, физическими и механическими свойствами, получали методом электрофоретического осаждения оксида графена и гальванического осаждения из электролита наночастиц серебра.

Углеродные волокна (УВ) с уникальными физико-механическими и электрофизическими свойствами (химической и термической стойкостью, высокими теплопроводностью и биологической инертностью, низкой плотностью, отличными теплоизоляционными свойствами, стойкостью к излучению (радиационному), сорбционной способностью) [12] и материалы на их основе (нити, ткани) обладают целым рядом преимуществ, которые позволяют их использовать в самых разных сферах и областях современной промышленности. Сорбционно-активные свойства углеродных текстильных материалов (с пористой структурой) дают возможность применять их при производстве средств индивидуальной защиты,

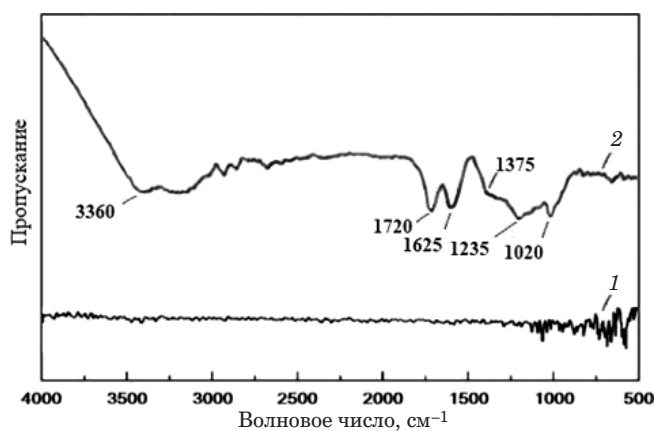


Рис. 1. ИК-спектры исходного УВ (1) и УВ/ГО/НЧ Ag/60 (2)

Fig. 1. IR spectra: 1 — initial CF; 2 — CF/GO/NP Ag/60

воздушных и водяных фильтров для очистки воздуха и питьевой воды от различных видов загрязнений [13, 14].

Дисперсию оксида графена (ГО) [15, 16] получали путем ультразвуковой обработки образца ГО с последующим центрифугированием и отделением осадка. Введение ГО в текстильный материал приводит к увеличению шероховатости поверхности и количества активных функциональных групп.

Наночастицы серебра (диаметр — 10 ± 2 нм) синтезировали путем восстановления нитрата серебра глюкозой. Они способствовали функционализации УВ (нитей) и обладали высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, наличие серебра позволяло заполнить поверхностные трещины в УВ.

Исходные УВ кипятили в обратном холодильнике в ацетоне в течение 24 ч. Устройство для электрофореза соединяли с проводящими подложками. В роли катода использовали углеродные текстильные материалы, анода — трубку из нержавеющей стали, в качестве электролитов — нитрат серебра (AgNO_3) и поливинилпирролидон. Концентрация AgNO_3 составляла 8 ммоль/л, молярное отношение поливинилпирролидона к AgNO_3 в электролите — 3:1. Электроосаждение проводили при постоянном напряжении 30 В (шаг — 1 см, время осаждения — 20–60 с). УВ с наночастицами серебра промывали водой и оставляли на воздухе в течение 24 ч.

ГО (концентрация — 0,2 мг/мл) наносили на УВ с наночастицами серебра методом электрофоретического осаждения. Листы ГО при этом получали положительный заряд. ГО диспергировали ультразвуком в изопропиловом спирте. Восстановленный ГО повышал удельную площадь поверхности УВ и электропроводность волокон. Электрофоретическое осаждение (УВ с нано-

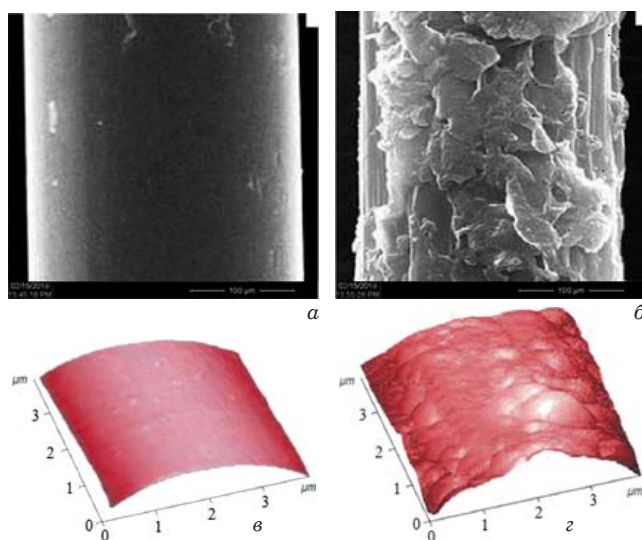


Рис. 2. Результаты СЭМ (а, б) и АСМ (в, г) для образцов исходного УВ и УВ/ГО/НЧ Ag/60 соответственно

Fig. 2. SEM (a, b) and AFM (c, d) data for the samples of CF and CF/GO/NP Ag/60, respectively

частицами серебра — катод, трубка из нержавеющей стали — анод) выполняли с шагом 1 см при постоянном напряжении 160 В в течение 20, 40 и 60 с. Модифицированные УВ очищали в избытке воды и изопропилового спирта и выдерживали на воздухе в течение 24 ч. Процесс отверждения проходил в течение 2 ч при 90, 110 и 130 °С. Полученные модифицированные УВ маркировали соответственно УВ/ГО/НЧ Ag/20, УВ/ГО/НЧ Ag/40 и УВ/ГО/НЧ Ag/60.

Обсуждение результатов

Химическую структуру покрывающего слоя исследовали методами ИК спектроскопии. Для получения спектров использовали ИК-Фурье спектрометр IFS 66v/S (спектральный диапазон — 50–7500 cm^{-1} , предельное спектральное разрешение — 0,25 cm^{-1} , точность определения волновых чисел — 0,01 cm^{-1}).

На рис. 1 представлены спектры исходного и модифицированного УВ с различными пиками поглощения. По сравнению с исходными волокнами особенность УВ/ГО/НЧ Ag/60 — появление минимумов при 1020 и 1235 cm^{-1} , по-видимому, связанных с растяжением С–О–С. Минимум при 1375 cm^{-1} вызван растяжением сложноэфирной группы (COO–), минимумы при 1625 и 1720 cm^{-1} — растяжением –COOH и карбонильной группы (C=O). Минимум при 3360 cm^{-1} приходится на валентную вибрацию –ОН, что свидетельствует о закреплении частиц ГО на УВ.

Поверхностную топографию УВ анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего

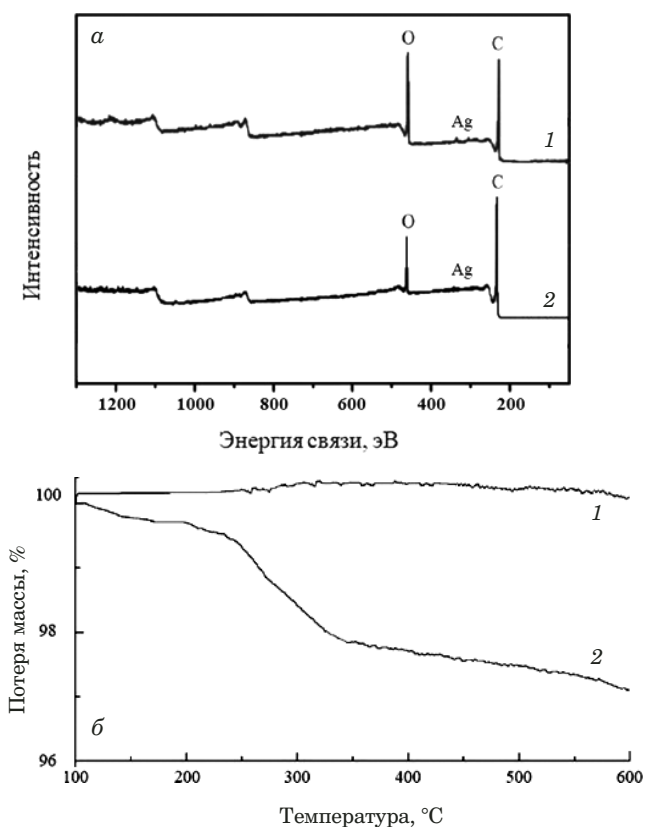


Рис. 3. РФЭС (а) и ТГА (б) исходного УВ (1) и УВ/ГО/НЧ Ag/60 (2)

Fig. 3. XPS (a) and TGA (b): 1 — CF; 2 — CF/GO/NP Ag/60

электронного микроскопа FEI Quanta 200. Для атомно-силовой микроскопии (АСМ) применяли микроскоп NTEGRA Prima.

На рис. 2 приведены результаты СЭМ и АСМ исходного УВ и УВ/ГО/НЧ Ag/60. Видно, что в топографии поверхности образцов имеются значительные различия. Так, исходное волокно имеет относительно гладкую и чистую поверхность с несколькими узкими канавками. Структура полученного УВ/ГО/НЧ Ag/60 включает несколько

слоев ГО и наночастиц серебра, поверхность характеризуется повышенной шероховатостью.

Морфология поверхности образцов также существенно различается. Если у исходных УВ она гладкая, то шероховатая поверхность УВ/ГО/НЧ Ag/60 покрыта выпуклостями (выступающими частицами ГО). Таким образом, отложение ГО повышает шероховатость поверхности УВ, что способствует улучшению смачиваемости и адгезии материала.

Количественный анализ химического состава (поверхности УВ) проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для этого использовали AXIS Ultra DLD, объединяющий иммерсионную линзу, систему компенсации заряда, анализатор со сферическим зеркалом и полусферический анализатор.

На рис. 3 представлены РФЭС-спектры некоторых элементов на поверхности УВ, показывающие изменения в энергии связи возбужденных фотоэлектронов. По сравнению с исходным волокном у УВ/ГО/НЧ Ag/60 наблюдали увеличение доли серебра и кислорода, а отношение углерода к кислороду, напротив, уменьшилось.

Термогравиметрический анализ (см. рис. 3) проводили на оборудовании TGA/DSC. Фиксировали потерю массы (около 2,8 %) в диапазоне 200 – 600 °С, что объясняется разложением групп амидных связей.

Зависимости электропроводности и эффективности экранирования от частоты приведены на рис. 4. Видно, что с увеличением времени электроосаждения электропроводность растет. У УВ/ГО/НЧ Ag/60 она достигает 9,58 См/м при частоте 10 ГГц, что в 2,5 раза больше, чем у исходного УВ. Это связано с тем, что введение восстановленного ГО и наночастиц серебра улучшает дисперсию и увеличивает электропроводящие свойства волокон и текстильных материалов.

Увеличение времени осаждения приводит также к повышению эффективности экранирова-

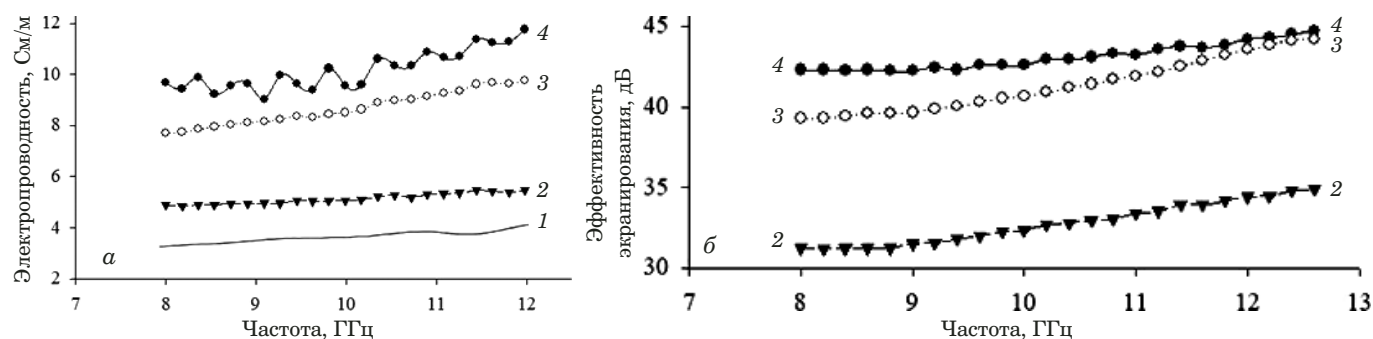


Рис. 4. Частотные зависимости электропроводности (а) и эффективности экранирования (б) для образцов исходного УВ (1), УВ/ГО/НЧ Ag/20 (2), УВ/ГО/НЧ Ag/40 (3) и УВ/ГО/НЧ Ag/60 (4)

Fig. 4. Frequency dependence of the conductivity (a) and screening efficiency (b) for the samples of CF (1), CF/GO/NP Ag/20 (2), CF/GO/NP Ag/40 (3), CF/GO/NP Ag/60 (4)

ния. Отметим, что у УВ/ГО/НЧ Ag/60 она составляет 42,59 дБ при 10,0 ГГц, что на 24,4 % больше, чем у УВ/ГО/НЧ Ag/20 (32,2 дБ). Таким образом, восстановленный ГО на поверхности УВ с последующим увеличением времени осаждения способствует значительному улучшению экранирующих свойств волокон.

Заключение

Проведенные исследования показали, что метод электрофоретического осаждения ГО и наночастиц серебра позволяет получать волокна и текстильные материалы на их основе с повышенными показателями электропроводности (в 2,5 раза больше, чем у исходных материалов). Одновременно за счет нанесения ГО и наночастиц серебра меняется характер поверхности и химический состав волокон, что отражается в существенном росте шероховатости и поверхностной энергии материалов. Кроме того, введение наночастиц серебра способствует заполнению поверхностных трещин и повышению предела прочности. Модифицированные УВ обладают также высокой термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

- Сафонов В. В. Защитные полимерные покрытия и материалы. Ч. 3. Защита полимеров и красителей от фотоизлучения. — М.: МГУДТ, 2015. — 217 с.
- Сапожников С. В., Сафонов В. В. Инновационные технологии в производстве электропроводящих текстильных материалов / Международная науч.-тех. конф. «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности»: сб. статей. — Витебск: УО «ВГТУ», 2018. С. 69 – 71.
- Сафронов А. П., Калинин Е. Г., Котов Ю. А. и др. Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности / Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1 – 2. С. 162 – 169.
- Побежимов Г. Б. Изготовление высокотемпературных сверхпроводящих композитов методом электрофоретического осаждения / Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007». — М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2007.
- Филиппов Н. С., Вандышева Н. В., Парашченко М. А. и др. Электрофоретическое осаждение коллоидных наночастиц CdS на аморфную кремниевую мембрану / Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 7. С. 995 – 1001.
- Евдокимов В. Д., Клименко Л. П., Евдокимова А. Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов: учеб. пособие-справочник. — Киев: Професионал, 2006. — 352 с.
- Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. — М.: Наука, 1976. — 332 с.
- Zhao H. Fast and facile graphene oxide grafting on hydrophobic polyamide fabric via electrophoretic deposition route / J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. N 13. P 9504 – 9520.
- Souri H. Electrical conductivity of the graphene nanoplatelets coated natural and synthetic fibres using electrophoretic deposition technique / Int. J. Smart Nano Mater. 2018. Vol. 9. N 3. P 1 – 16.
- Avcu E. Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review / Progr. Mater. Sci. 2019. Vol. 103. P 69 – 108.
- Mahmood H. Enhancement of interfacial adhesion in glass fiber/epoxy composites by electrophoretic deposition of graphene oxide on glass fibers / Composites Sci. Technol. 2016. Vol. 126. P 149 – 157.
- Varshavsky V. Ya. Carbon fibers. — Moscow, 2007. — 500 p. [in Russian].
- Meleshko A. I., Polovnikov S. P. Carbon, carbon fibers, carbon composites. — Moscow: Science-press, 2007. — 194 p. [in Russian].
- Kolokol'tsev S. N. Carbon Materials. Properties, technologies, applications: Tutorial. — Dolgoprudny: Intellect, 2012. — 296 p. [in Russian].
- Gubin S. P., Ilyushin A. S. Physico-chemical problems of nanoparticles, graphene, carbon nanoforms and materials based on them. — Moscow: Fiz. Fakul't. MGU, 2015. — 196 p. [in Russian].
- Chuprov P. N., Zaitsev E. V., Buslaeva E. U., et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide on the cylindrical surface of microfibers / Nanosistemy. 2018. Vol. 10. N 1. P. 65 – 70.
- phene oxide on glass fibers / Composites Sci. Technol. 2016. Vol. 126. P 149 – 157.
- Варшавский В. Я. Углеродные волокна. — М., 2007. — 500 с.
- Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. — М.: Сайнс-пресс, 2007. — 194 с.
- Колокольцев С. Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: учеб. пособие. — Долгопрудный: Интеллект, 2012. — 296 с.
- Губин С. П., Илюшин А. С. Физико-химические проблемы наночастиц, графена, наночастиц углерода и материалов на их основе. — М.: Физический факультет МГУ, 2015. — 196 с.
- Чупров П. Н., Зайцев Е. В., Буслаева Е. Ю. и др. Электрофоретическое осаждение оксида графена на цилиндрическую поверхность микроволокон / Наносистемы. 2018. Т. 10. № 1. С. 65 – 70.

REFERENCES

- Safonov V. V. Protective polymer coatings and materials. Part 3. Protection of polymers and dyes from photo-radiation. — Moscow: MGUDT, 2015. — 217 p. [in Russian].
- Sapozhnikov S. V., Safonov V. V. Innovative technologies in the production of electrically conductive textile materials / International Scientific and Technical Conference “Innovative technologies in the textile and light industry”: collections of articles. — Vitebsk: UO “VGTU”, 2018. P 69 – 71 [in Russian].
- Safronov A. P., Kalinina E. G., Kotov Yu. A., et al. Electrophoretic deposition of nanopowders on a porous surface / Ross. Nanotekhnol. 2006. Vol. 1. N 1 – 2. P 162 – 169 [in Russian].
- Bebezimov G. B. Manufacturing of high-temperature superconducting composites by electrophoretic deposition / International Conference of Young Scientists on Basic Sciences “Lomonosov-2007”. Chemistry. — Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 2007 [in Russian].
- Filippov N. S., Vandysheva N. V., Parashchenko M. A., et al. Electrophoretic deposition of colloidal CdS nanoparticles on an amorphous silicon membrane / Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov. 2014. Vol. 48. N 7. P 995 – 1001 [in Russian].
- Evdokimov V. D., Klimenko L. P., Evdokimova A. N. Technology of hardening machine-building materials. — Kiev: Professional, 2006. — 352 p. [in Russian].
- Duhin S. S., Deryagin B. V. Electrophoresis. — Moscow: Nauka, 1976. — 332 p. [in Russian].
- Zhao H. Fast and facile graphene oxide grafting on hydrophobic polyamide fabric via electrophoretic deposition route / J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. N 13. P 9504 – 9520.
- Souri H. Electrical conductivity of the graphene nanoplatelets coated natural and synthetic fibres using electrophoretic deposition technique / Int. J. Smart Nano Mater. 2018. Vol. 9. N 3. P 1 – 16.
- Avcu E. Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review / Progr. Mater. Sci. 2019. Vol. 103. P 69 – 108.
- Mahmood H. Enhancement of interfacial adhesion in glass fiber/epoxy composites by electrophoretic deposition of graphene oxide on glass fibers / Composites Sci. Technol. 2016. Vol. 126. P 149 – 157.
- Varshavsky V. Ya. Carbon fibers. — Moscow, 2007. — 500 p. [in Russian].
- Meleshko A. I., Polovnikov S. P. Carbon, carbon fibers, carbon composites. — Moscow: Science-press, 2007. — 194 p. [in Russian].
- Kolokol'tsev S. N. Carbon Materials. Properties, technologies, applications: Tutorial. — Dolgoprudny: Intellect, 2012. — 296 p. [in Russian].
- Gubin S. P., Ilyushin A. S. Physico-chemical problems of nanoparticles, graphene, carbon nanoforms and materials based on them. — Moscow: Fiz. Fakul't. MGU, 2015. — 196 p. [in Russian].
- Chuprov P. N., Zaitsev E. V., Buslaeva E. U., et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide on the cylindrical surface of microfibers / Nanosistemy. 2018. Vol. 10. N 1. P. 65 – 70.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-38-42>

КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПО ПАРАМЕТРАМ ПРЕДЕЛЬНОЙ ПЕТЛИ МАГНИТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА

© Сергей Григорьевич Сандомирский

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, д. 12; e-mail: sand_work@mail.ru

*Статья поступила 9 апреля 2019 г. Поступила после доработки 17 сентября 2019 г.
Принята к публикации 25 сентября 2019 г.*

Основной магнитный параметр, чувствительный к структуре сталей, — коэрцитивная сила H_c . Но H_c сталей с содержанием углерода более 0,3 % меняется немонотонно с увеличением температуры T_o их отпуска после закалки, поэтому она не пригодна для контроля T_o , твердости HRC и механических свойств закаленных изделий из таких сталей. Цель работы — разработка способа контроля изменений структуры среднеуглеродистых сталей, происходящих при термических обработках, с помощью информационных параметров, сформированных с использованием коэрцитивной силы H_c сталей и отношения K_S их остаточной намагниченности M_r к намагниченности M_s технического насыщения. Преимущество предлагаемого подхода по сравнению с измерением релаксационных магнитных параметров состоит в том, что параметры H_c и K_S могут быть измерены по стандартным методикам с минимальными относительными погрешностями (2 и 1 % соответственно). Исследованы зависимости представленных информационных параметров H_0 , H_{c1} и H_{c2} от температуры отпуска и твердости среднеуглеродистых сталей 30 и 45 с учетом дополнительной погрешности их определения. Результаты показали, что H_0 , H_{c1} и H_{c2} монотонно меняются с уменьшением твердости сталей в исследуемом интервале ее изменения. Коэффициент корреляции между значениями H_0 , H_{c1} , H_{c2} и твердостью HRC стали 30 в диапазоне $32 \leq HRC \leq 41$ составил 0,959, 0,965 и 0,978 соответственно. Это позволяет при разработке методов и приборов магнитной структуроскопии отказаться от сложных и неточных определений релаксационных магнитных параметров, а сосредоточиться на повышении точности измерения H_c и отношения K_S материала изделий.

Ключевые слова: неразрушающий контроль; магнитный структурный анализ; магнитные измерения; приборы для магнитной структуроскопии; коэрцитивная сила; остаточная намагниченность; намагниченность технического насыщения.

TEMPERING TEMPERATURE CONTROL OF MEDIUM CARBON STEEL ACCORDING TO THE PARAMETERS OF THE SATURATION MAGNETIC HYSTERESIS LOOP

© Sergey G. Sandomirski

Joint Institute of Mechanical Engineering, NAS of Belarus; ul. Akademicheskaya 12, Minsk, 220072, Belarus;
e-mail: sand\$work@mail.ru

Received April 9, 2019. Revised September 17, 2019. Accepted September 25, 2019.

The main magnetic parameter sensitive to the structure of steel is the coercive force (H_c). However, the coercive force of steels with a carbon content more than 0.3% appeared unsuited for control of the tempering temperature (T_o), hardness (HRC), and mechanical properties of hardened products made of such steels due to non-monotonous character of H_c dependence on the tempering temperature after their quenching. The goal of the study is to develop a method for control of the structural changes of medium-carbon steels that occur upon heat treatment proceeding from the information parameters generated using the coercive force H_c and the ratio K_S of their residual magnetization (M_r) to the magnetization of technical saturation (M_s) in a practically important temperature range. The advantage of the developed approach compared to those based on measuring the relaxation magnetic parameters of steels is that the parameters H_c and K_S can be measured using standard methods with the minimal relative errors of measurement (2 and 1%, respectively). We consider three different combinations of the parameters H_c and K_S — H_0 , H_{c1} , and H_{c2} — and analyzed their dependence on the tempering temperature and hardness of medium carbon steels C30 and C45. The parameters H_0 , H_{c1} , and H_{c2} monotonously change as the hardness of medium-carbon steels decreases. The correlation coefficient between the values of H_0 , H_{c1} and H_{c2} and HRC hardness of steel 30

in the range of $32 \leq HRC \leq 41$ is 0.959, 0.965 and 0.978, respectively. The results obtained makes it possible to abandon the complex and inaccurate measurements of the relaxation magnetic parameters of steels when developing the methods and devices for magnetic structuroscopy, and focus on enhancing of the accuracy of measuring H_c and M_r/M_s ratio of the material.

Keywords: nondestructive testing; magnetic structural analysis; magnetic measurements; devices for magnetic structuroscopy; remanent magnetization; coercive force; saturation magnetization.

Введение

Основные магнитные параметры, чувствительные к структуре сталей, — коэрцитивная сила H_c и остаточная намагниченность M_r [1, 2]. К фазовому составу чувствительна намагниченность M_s технического насыщения [3]. Относительная погрешность δ измерения H_c магнитных материалов по стандартным методикам (ГОСТ 8.377–80) не превышает $\pm 2\%$, M_r и M_s могут быть измерены с погрешностями ± 3 , а отношение $K_S = M_r/M_s$ — $\pm 1\%$ [4].

На рис. 1 приведены зависимости твердости по Роквеллу HRC и H_c сталей 30 и 45 (содержание углерода более 0,3 %) от температуры T_0 их отпуска после закалки от 860 °C [5].

Видно, что H_c в диапазоне 400 – 600 °C не пригодна для контроля T_0 , твердости по Роквеллу HRC и механических свойств сталей. Поэтому для контроля качества термической обработки изделий из среднеуглеродистых сталей обычно используют магнитные параметры, связанные с релаксационной коэрцитивной силой H_r материалов: релаксационные намагниченность M_{Hr} и магнитную восприимчивость $\chi_r = M_{Hr}/H_r$, а также намагниченность M_{rC} «коэрцитивного возврата» [5 – 16]. Однако достоверность их определения приборами [7, 9, 12, 13, 15] остается дискуссионной. По различным оценкам, погрешность δ измерения M_{Hr} составляет ± 8 , а H_r — $\pm 10\%$. Следовательно, погрешность δ измерения χ_r не может быть меньше $\pm 18\%$ [17].

В последнее время был предложен новый подход [21, 20], основанный на том, что изменения релаксационных магнитных параметров, связанные со структурным состоянием и фазовым составом сталей, обусловлены только происходящими при этом изменениями H_c , M_r и M_s их предельной петли магнитного гистерезиса.

Цель работы — разработка метода формирования информационных параметров, обладающих высокой чувствительностью к изменениям структуры среднеуглеродистых сталей, происходящих при их термических обработках в практически важном интервале температур, с использованием коэрцитивной силы H_c и отношения K_S остаточной намагниченности M_r к намагниченности технического насыщения M_s .

Анализ параметров и используемые алгоритмы

Исследовали влияние температуры T_0 отпуска среднеуглеродистых сталей 30 и 45 на их H_c , M_r , M_s и твердость по Роквеллу HRC , для чего использовали результаты измерения этих параметров [5]. Установили, что в практически используемом диапазоне $350 \leq T_0 \leq 550$ °C твердость HRC меняется на 15 – 16 единиц (примерно на 35 %), H_c (см. рис. 1) и M_s — незначительно, остаточная намагниченность M_r — на 19 и 25 % (для сталей 30 и 45 соответственно), параметр $K_S = M_r/M_s$ — на 20 – 25 %.

На основе H_c и K_S сформировали следующие информационные параметры, обладающие высокой чувствительностью к изменениям структуры среднеуглеродистых сталей, происходящим при их термических обработках [21, 22]:

$$H_0 = \frac{H_c}{\operatorname{tg}(0,5\pi K_S)}, \quad (1)$$

$$H_{c1} = H_c(1 - K_S)^2, \quad (2)$$

$$H_{c2} = H_c \left(1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{tg} \frac{\pi K_S}{2} \right). \quad (3)$$

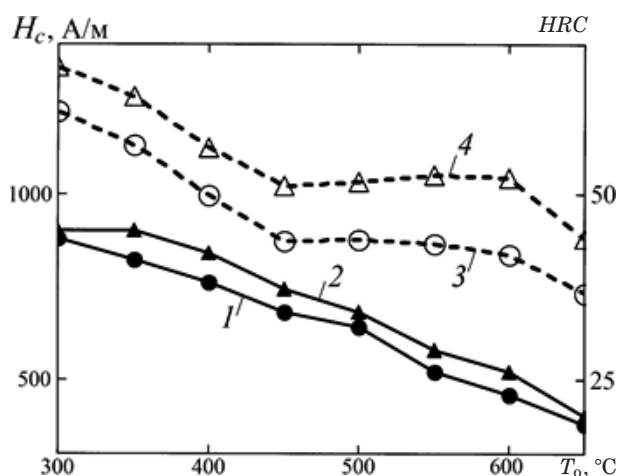


Рис. 1. Зависимости твердости по Роквеллу HRC (1, 2) и коэрцитивной силы H_c (3, 4) сталей 30 (1, 3) и 45 (2, 4) от температуры T_0 .

Fig. 1. Dependence of the HRC hardness of (1, 2) and coercive force H_c (3, 4) of the steel C30 (1, 3) and C45 (2, 4) on the tempering temperature T_0 .

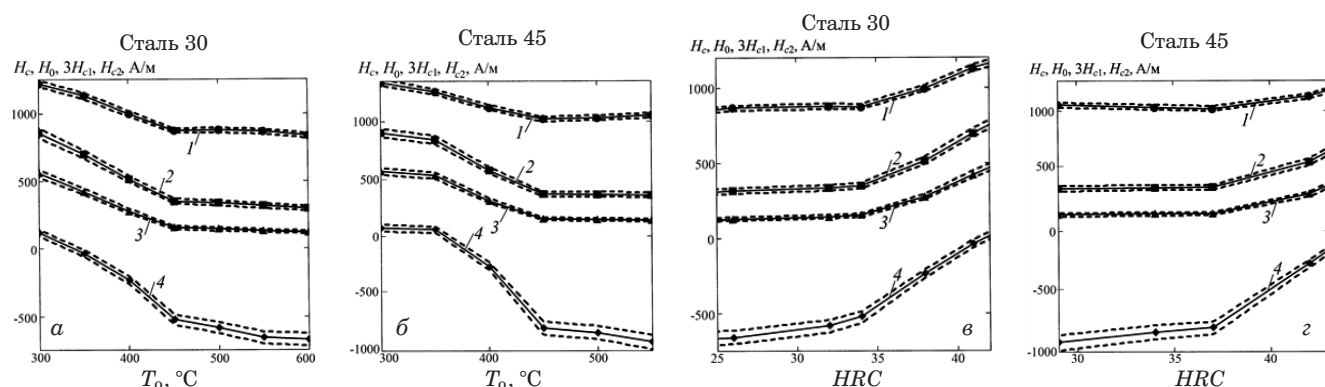


Рис. 2. Зависимости H_c (1), H_0 (2), H_{c1} (3) и H_{c2} (4) от температуры T_0 отпуска (а, б) и твердости по Роквеллу HRC (в, г) сталей 30 и 45

Fig. 2. Dependence of the parameters H_c (1), H_0 (2), H_{c1} (3), and H_{c2} (4) on the tempering temperature T_0 (a, b) and hardness HRC (c, d) for steels C30 and C45

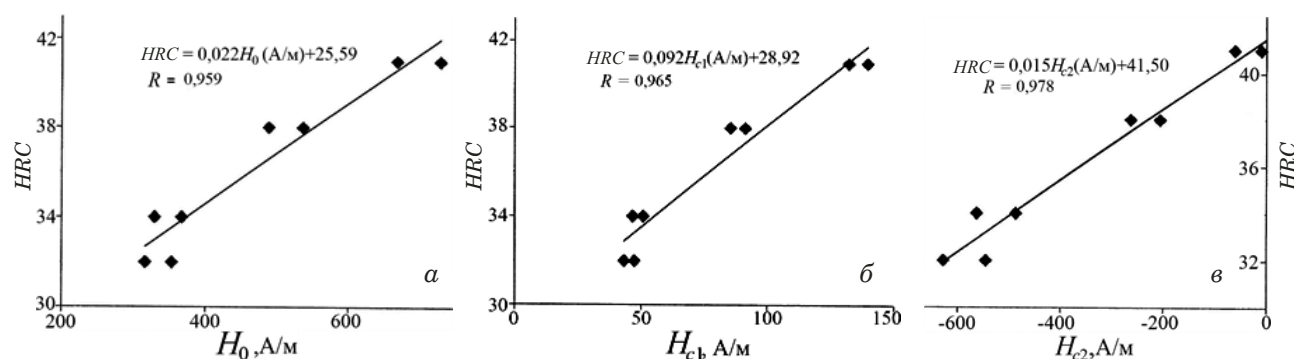


Рис. 3. Корреляционные зависимости между твердостью по Роквеллу HRC стали 30 и параметрами H_0 (а), H_{c1} (б), H_{c2} (в) (прямые — линии тренда)

Fig. 3. Correlation dependencies between the hardness HRC of steel C30 and parameters H_0 (a), H_{c1} (b), H_{c2} (c) and their trend lines

Их преимущество по сравнению с релаксационными магнитными параметрами в том, что H_c и K_S в данном случае могут быть измерены по стандартным методикам (ГОСТ 8.377–80) с минимальными относительными погрешностями (± 2 и ± 1 %) [4].

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости параметров H_c , H_0 , H_{c1} и H_{c2} от температуры T_0 отпуска сталей 30 и 45 после закалки от 860°C и от твердости HRC (пунктиром ограничены зоны возможных отклонений параметров от их действительных значений, обусловленные максимально возможной дополнительной погрешностью их вычисления по алгоритмам (1) – (3) с учетом погрешностей измерения H_c и K_S).

Отметим, что H_0 , H_{c1} и H_{c2} имеют максимальные значения при измерении H_c и K_S с погрешностями $+2$ и -1 % и минимальные значения — при измерении их с погрешностями -2 и $+1$ % соответственно.

Видно, что по параметрам H_0 , H_{c1} и H_{c2} можно однозначно определить температуру T_0 отпуска и твердость HRC сталей в диапазонах: $350 \leq T_0 \leq 500^\circ\text{C}$ и $32 \leq HRC \leq 42$. При этом H_0 меняется в 14 и 11 раз больше (для сталей 30 и 45) диапазона максимально возможных отклонений его значений, связанных с относительными погрешностями измерения H_c и K_S (± 2 и ± 1 %), параметры H_{c1} и H_{c2} — в 12,8 и 7 (сталь 30) и в 15 и 8 раз больше (сталь 45) соответственно.

Далее для построения корреляционных моделей каждое значение твердости сопоставляли не с результатом расчета параметров H_0 , H_{c1} и H_{c2} , полученным в предположении абсолютно точного измерения H_c и K_S , а с максимальным и минимальным значениями H_0 , H_{c1} и H_{c2} , полученными с учетом рассчитанных по формулам (1) – (3) отклонений (см. рис. 2), обусловленных максимально возможными относительными погрешностями измерения H_c и K_S .

На рис. 3 представлены корреляционные зависимости между значениями твердости по Роквеллу HRC и параметрами H_0 , H_{c1} и H_{c2} стали 30,

подвергнутой отпуску в интервале $350 \leq T_o \leq 500$ °С. Линии тренда корреляционных зависимостей и коэффициенты корреляции R рассчитывали по стандартной процедуре в программе Microsoft Excel. Коэффициенты корреляции R между результатами определения H_0 , H_{c1} , H_{c2} и твердостью в диапазоне $32 \leq HRC \leq 41$ составляли 0,959, 0,965 и 0,978 соответственно. Высокая теснота связи предложенных параметров с твердостью по Роквеллу HRC свидетельствует о возможности их использования для магнитного контроля качества термической обработки и твердости среднеуглеродистых сталей.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что структурную чувствительность коэрцитивной силы H_c среднеуглеродистых сталей можно повысить с помощью параметров H_0 , H_{c1} и H_{c2} , рассчитанных по формулам (1) – (3). Преимущество такого подхода по сравнению с измерением релаксационных магнитных параметров состоит в том, что H_c и K_S могут быть измерены по стандартным методикам с минимальной по сравнению с другими магнитными параметрами относительными погрешностями. Предложенные параметры H_0 , H_{c1} и H_{c2} имеют тесную корреляционную связь с твердостью по Роквеллу HRC и обладают высокой чувствительностью к ее изменениям. Их использование дает возможность отказаться от сложных и неточных измерений релаксационных магнитных параметров, сосредоточившись при разработке методов и приборов магнитной структуроскопии изделий из среднеуглеродистых сталей на повышении точности измерения H_c и K_S .

ЛИТЕРАТУРА

1. Неразрушающий контроль. Справочник / Под ред. В. В. Клюева. — М.: Машиностроение, 2006. — 848 с.
2. Михеев М. Н., Горкунов Э. С. Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. — М.: Наука, 1993. — 252 с.
3. Апаев Б. А. Фазовый магнитный анализ сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — 280 с.
4. Чернышев Е. Т., Чечурина Е. Н., Чернышева Н. Г., Студенцов Н. В. Магнитные измерения. — М.: Издательство стандартов, 1969. — 248 с.
5. Бида Г. В., Ничипурук А. П. Магнитные свойства термообработанных сталей. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 218 с.
6. Царькова Т. П., Бида Г. В., Костин В. Н. Измерение релаксационной коэрцитивной силы и релаксационной магнитной индукции на образцах разомкнутой формы. — М.: ВИНТИ, 1987. — 14 с.
7. Бида Г. В., Царькова Т. П., Костин В. Н., Сажина Е. Ю. Использование релаксационных магнитных свойств для неразрушающего контроля закаленных и отпущенных сталей / Дефектоскопия. 1991. № 12. С. 39 – 44.

8. Бида Г. В., Царькова Т. П., Сажина Е. Ю. Влияние структурных изменений при закалке и отпуске на релаксационные намагниченность и магнитную восприимчивость углеродистых и низколегированных сталей / Дефектоскопия. 1995. № 2. С. 72 – 81.
9. Костин В. Н., Царькова Т. П., Бида Г. В., Булавинов А. Н. Компьютерная систематизация и анализ свойств термообработанных сталей / Дефектоскопия. 1999. № 5. С. 69 – 82.
10. Бида Г. В., Сташков А. Н. Комплексное использование магнитных свойств сталей при неразрушающем контроле качества термообработанных деталей / Дефектоскопия. 2003. № 4. С. 67 – 74.
11. Бида Г. В. Магнитные свойства термоупрочненных сталей и неразрушающий контроль их качества. — М.: Маршрут, 2006. — 304 с.
12. Бида Г. В., Ничипурук А. П. Многопараметровые методы в магнитной структуроскопии и неразрушающем контроле механических свойств сталей / Дефектоскопия. 2007. № 8. С. 3 – 24.
13. Костин В. Н., Осинцев А. А., Сташков А. Н. и др. Мобильные средства многопараметровой магнитной структуроскопии / Дефектоскопия. 2008. № 4. С. 66 – 77.
14. Костин К. В., Костин В. К., Смородинский Я. Г. и др. Выбор параметров и алгоритма магнитной твердометрии углеродистых термообработанных сталей методом регрессионного моделирования / Дефектоскопия. 2011. № 2. С. 3 – 11.
15. Костин В. Н., Смородинский Я. Г. Многоцелевые аппаратно-программные системы активного электромагнитного контроля как тенденция / Дефектоскопия. 2017. № 7. С. 23 – 34.
16. Костин В. Н., Василенко О. Н., Сандомирский С. Г. Структурная чувствительность параметров несимметричного цикла «коэрцитивный возврат — намагничивание» термообработанных низкоуглеродистых сталей / Дефектоскопия. 2018. № 11. С. 36 – 42.
17. Мастяева И. Н., Семеняхина О. Н. Численные методы: учебное пособие. — М.: Московский международный институт эконометрики, информатики, финансов и права, 2004. — 103 с.
18. Сандомирский С. Г. Анализ методической погрешности измерения намагниченности сталей в процессе коэрцитивного возврата / Измерительная техника. 2013. № 2. С. 57 – 60.
19. Сандомирский С. Г. Влияние точности измерения и диапазона изменения физической величины на коэффициент корреляции между ее истинными значениями и результатами измерения / Измерительная техника. 2014. № 10. С. 13 – 17.
20. Клоев В. В., Сандомирский С. Г. Анализ и синтез структурочувствительных магнитных параметров сталей. — М.: СПЕКТР, 2017. — 248 с.
21. Сандомирский С. Г. Использование параметров предельной петли гистерезиса для синтеза структурочувствительных магнитных параметров сталей / Контроль. Диагностика. 2017. № 11. С. 26 – 31.
22. Сандомирский С. Г. Возможности контроля физико-механических свойств стали 40Х по параметрам предельной петли магнитного гистерезиса / Сталь. 2018. № 5. С. 46 – 50.

REFERENCES

1. Nondestructive Testing. Handbook / Klyuev V. V., ed. — Moscow: Mashinostroenie, 2006. — 848 p. [in Russian].
2. Mikheev M. N., Gorkunov E. S. Magnetic Methods of Structural Analysis and Nondestructive Testing. — Moscow: Nauka, 1993. — 252 p. [in Russian].
3. Apaev B. A. Phase magnetic analysis of alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1973. — 280 p. [in Russian].
4. Chernyshev E. T., Chечurina E. N., Chernysheva N. G., Studentsov N. V. Magnetic Measurements. — Moscow: Izd. standartov, 1969. — 248 p. [in Russian].
5. Bida G. V., Nichipuruk A. P. Magnetic Properties of Heat-Treated Steels. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. — 218 p. [in Russian].

6. **Car'kova T. P., Bida G. V., Kostin V. N.** Measurement of the relaxation coercivity and relaxation magnetic induction on open-loop specimens. — Moscow: VINITI, 1987. — 14 p. [in Russian].
7. **Bida G. V., Car'kova T. P., Kostin V. N., Sazhina E. Yu.** Application of Transient Magnetic Properties to Nondestructive Testing of Quenched and Tempered Steels / Defektoskopiya. 1991. N 12. P. 39 – 44 [in Russian].
8. **Bida G. V., Car'kova T. P., Sazhina E. Yu.** Structural Change Effects in Quenching and Tempering Upon Relaxation Magnetization and Magnetic Susceptibility of Carbon and Low Alloy Steels / Defektoskopiya. 1995. N 2. P. 72 – 81 [in Russian].
9. **Kostin V. N., Tsar'kova T. P., Bida G. V., Bulavinov A. N.** Computer Classification and Analysis of the Properties of Heat-Treated Steels / Russ. J. Nondestr. Test. 1999. Vol. 35. N 5. P. 364 – 369.
10. **Bida G. V., Stashkov A. N.** Multipurpose Use of Magnetic Properties of Steels in Nondestructive Testing of the Quality of Heat-Treated Workpieces / Russ. J. Nondestr. Test. 2003. Vol. 39. N 4. P. 310 – 316.
11. **Bida G. V.** Magnetic Properties of Thermally Hardened Steels and Non-Destructive Quality Testing. — Moscow: Marshrut, 2006. — 304 p. [in Russian].
12. **Bida G. V., Nichipuruk A. P.** Multiparameter methods in magnetic structuroscopy and nondestructive testing of mechanical properties of steels / Russ. J. Nondestr. Test. 2007. Vol. 43. N 8. P. 493 – 509.
13. **Kostin V. N., Osincev A. A., Stashkov A. N., Nichipuruk A. P., Kostin K. N., Sazhina E. Yu.** Portable instruments for multiparameter magnetic evaluation of material structures / Russ. J. Nondestr. Test. 2008. Vol. 44. N 4. P. 280 – 289.
14. **Kostin K. V., Kostin V. N., Smorodinskiy Ya. G., Tsar'kova T. P., Somova V. M., Sazhina E. Yu.** Choice of the Parameters and Algorithm for the Magnetic Hardness Testing of Thermally Treated Carbon Steels by the Method of Regression Modeling / Russ. J. Nondestr. Test. 2011. Vol. 47. N 2. P. 89 – 95.
15. **Kostin V. N., Smorodinskiy Ya. G.** Multipurpose software-hardware systems for active electromagnetic testing as a trend / Russ. J. Nondestr. Test. 2017. Vol. 53. N 7. P. 493 – 504.
16. **Kostin V. N., Vasilenko O. N., Sandomirski S. G.** Structural Sensitivity of the Parameters of the Asymmetric “Coercive Return-Magnetization” Cycle in Heat-Treated Low-Carbon Steels / Russ. J. Nondestr. Test. 2018. Vol. 54. N 11. P. 776 – 783.
17. **Mastyayeva I. N., Semenikhina O. N.** Numerical methods: study guide. — Moscow: Moskovskiy mezhdunarodny institut ékonometriki, informatiki, finansov i prava, 2004. — 103 p. [in Russian].
18. **Sandomirski S. G.** Analysis of the Systematic Error When Measuring the Magnetization of Steels in the Coercive Recovery Process / Measurement Techniques. 2013. Vol. 56. N 2. P. 195 – 200.
19. **Sandomirski S. G.** Effect of Measurement Accuracy and Range of Variation of a Physical Quantity on the Correlation Coefficient / Measurement Techniques. 2014. Vol. 57. N 10. P. 1113 – 1120.
20. **Kljuev V. V., Sandomirski S. G.** Analysis and Synthesis of Structure-Sensitive Magnetic Parameters of Steels. — Moscow: SPEKTR, 2017. — 248 p. [in Russian].
21. **Sandomirski S. G.** Using the Parameters of the Saturation Hysteresis Loop for the Synthesis of Structure-Sensitive Magnetic Parameters of Steels / Kontrol. Diagn. 2017. N 11. P. 26 – 31 [in Russian].
22. **Sandomirski S. G.** Monitoring the Physicomechanical Properties of 40X Steel on the Basis of the Limiting Magnetic Hysteresis Loop / Steel in Translation. 2018. Vol. 48. N 5. P. 330 – 334.

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-43-50>**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА И ПРИЧИН РАЗРУШЕНИЯ
КАРДАННОГО ВАЛА ВИНТОВОГО ДВИГАТЕЛЯ****© Дмитрий Александрович Мовенко, Лариса Владимировна Морозова,
Сергей Викторович Шуртаков**

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; e-mail: damovenko@gmail.com

*Статья поступила 25 декабря 2018 г. Поступила после доработки 26 июля 2019 г.
Принята к публикации 23 августа 2019 г.*

Приведены результаты исследований эксплуатационного разрушения высоконагруженно-го карданного вала винтового двигателя из стали 38ХНЗМФА. Они позволили установить причину возникновения разрушений и разработать комплекс рекомендаций и мероприятий по устранению неблагоприятных факторов. Исследование проводили с применением методов растровой электронной и оптической микроскопии, а также рентгеноспектрально-го микроанализа. Определяли механические свойства, химический состав, микроструктуру и характер разрушения фрагментов карданного вала винтового двигателя. Установлено, что механические свойства и химический состав материала соответствуют требованиям нормативной документации, дефекты металлургического происхождения как в металле вала, так и в изломах отсутствуют. Микроструктура исследованных фрагментов вала представляет собой мартенсит отпуска. Методами фрактографического анализа установлено, что разрушение карданного вала винтового двигателя произошло по статическому механизму. Поверхность изломов покрыта продуктами коррозии. Выявленные трещины развились по механизму коррозионного растрескивания, развитие которого стало возможным вследствие нарушения защитного покрытия на поверхности вала. Проведенные исследования позволили заключить, что разрушение карданного вала винтового двигателя из стали 38ХНЗМФА произошло вследствие образования и развития спиралевидных трещин по механизму коррозионного растрескивания под напряжением при нагрузках ниже предела текучести стали. Причиной разрушения фрагмента вала с образованием «шейки» является достижение предела текучести стали в процессе эксплуатации. В целях исключения образования и развития коррозионных трещин рекомендовано проведение регулярных профилактических осмотров для оценки сохранности защитного покрытия на поверхности валов.

Ключевые слова: эксплуатация; деталь; разрушение; сталь; трещины; фрактография; вал.**STUDY OF THE CHARACTER AND CAUSES OF DESTRUCTION
OF THE CARDAN SHAFT OF THE PROPELLER ENGINE****© Dmitry A. Movenko, Larisa V. Morozova, Sergey V. Shurtakov**

Federal State Unitary Enterprise "All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials" (FSUE "VIAM"), 17 Radio str., Moscow, 105005, Russia; e-mail: damovenko@gmail.com

Received December 25, 2018. Revised July 26, 2019. Accepted August 23, 2019.

The results of studying operational destruction of a high-loaded cardan shaft of the propeller engine made of steel 38KhN3MFA are presented to elucidate the cause of damage and develop a set of recommendations and measures aimed at elimination of adverse factors. Methods of scanning electron and optical microscopy, as well as X-ray spectral microanalysis are used to determine the mechanical properties, chemical composition, microstructure, and fracture pattern of cardan shaft fragments. It is shown that the mechanical properties and chemical composition of the material correspond to the requirements of the regulatory documentation, defects of metallurgical origin both in the shaft metal and in the fractures are absent. The microstructure of the studied shaft fragments is tempered martensite. Fractographic analysis

revealed that the destruction of cardan shaft occurred by a static mechanism. The fracture surface is coated with corrosion products. The revealed cracks developed by the mechanism of corrosion cracking due to violation of the protective coating on the shaft. The results of the study showed that the destruction of the cardan shaft of a propeller engine made of steel 38Kh3MFA occurred due to formation and development of spiral cracks by the mechanism of stress corrosion cracking under loads below the yield point of steel. The reason for "neck" formation upon destruction of the shaft fragment is attributed to the yield point of steel attained during operation. Regular preventive inspections are recommended to assess the safety of the protective coating on the shaft surface to exclude formation and development of corrosion cracks.

Keywords: operation; destruction; fracture; steel; cracks; fractography; shaft.

Введение

Винтовые двигатели представляют собой сложное техническое оборудование и предназначены для бурения нефтяных и газовых скважин с использованием воды или бурового раствора в качестве промывочной жидкости. Промывочная жидкость, нагнетаемая насосами буровой установки, является коррозионно-активной средой, содержащей хлорид-ионы и нефтепродукты, в связи с чем возникает необходимость в применении коррозионно-стойких сталей и защитных покрытий [1 – 6].

Винтовые двигатели относятся к машинам гидростатического действия и предназначены для работы под землей в неводной среде, в районах с умеренным и холодным климатом. Бурение осуществляют при высоком моменте силы и низкой частоте вращения на выходном валу. Карданный вал — нагруженный элемент шпиндельной секции, предназначенной для восприятия осевых и радиальных нагрузок, действующих на двигатель, он также подвержен влиянию изгибающих нагрузок, вибраций и климатических условий. Для обеспечения работоспособности на поверхность валов наносят защитное покрытие на основе никеля и хрома. Однако в процессе эксплуатации защитное покрытие на валах истирается и не может полностью предотвратить локальную коррозию металла вследствие контакта с промывочной жидкостью. Таким образом, существует множество факторов, которые могут привести к разрушению карданного вала в условиях эксплуатации. Для изготовления ответственных, тяжело нагруженных деталей чаще всего применяют конструкционные легированные стали, способные работать при температурах до 400 °С, такие как высококачественная сталь 38ХНЗМФА [7, 8].

Цель работы — установление причин эксплуатационного разрушения карданного вала винтового двигателя. Исследование случаев эксплуатационных разрушений позволяет не только установить причину их возникновения, но и разработать комплекс рекомендаций и мероприятий по устранению неблагоприятных факторов, при-

водящих к возникновению аварийных ситуаций [9 – 12].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.3: Высокопрочные наноструктурированные конструкционные стали и диффузионные покрытия («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Объект исследования — фрагменты карданного вала винтового двигателя, находившегося в работе 270 ч до разрушения. Вал изготовлен из стали 38ХНЗМФА.

Исследование включало в себя проведение следующих работ:

- визуальный осмотр, фотосъемку фрагментов карданного вала;
- анализ фрагментов карданного вала с использованием оптического анализа;
- определение механических характеристик для оценки их соответствия требованиям конструкторской документации (КД);
- определение химического состава для проверки соответствия марке стали;
- проведение рентгеноспектрального микроанализа;
- проведение фактографического анализа;
- исследование микроструктуры;
- измерение твердости.

Поверхность и изломы вала исследовали с применением оптического микроскопа Olympus.

Образцы для испытаний на растяжение изготавливали в соответствии с ГОСТ 1497–84. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roel Z100 при комнатной температуре. Все образцы разрушены в ходе испытаний.

Ударную вязкость KCU материала валов измеряли на копре маятниковом РН-300-СНУ при комнатной температуре. Все образцы разрушены в ходе испытаний.

Массовые доли углерода и серы определяли с помощью газоанализатора CS-600 в соответст-



Рис. 1. Фрагменты карданного вала

Fig. 1. Cardan shaft fragments

вии с ГОСТ 12344 и ГОСТ 12345, содержания фосфора, молибдена, ванадия, никеля, кремния, марганца, хрома, меди — атомно-эмиссионным методом по ГОСТ Р ИСО 13898-2-2006, ГОСТ Р ИСО 13898-3-2007, ГОСТ Р 51056-97 на спектрометре Varian 730 ES с аксиальным обзором плазмы.

Изломы и локальный элементный состав содержимого трещин исследовали на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 с использованием энергодисперсионного спектрометра X-Max.

Исследование микроструктуры, определение размера зерна, оценку неметаллических включений в материале валов выполняли на оптическом микроскопе Leica DM IRM.

Твердость по Бринеллю измеряли на образцах в соответствии с ГОСТ 9012-59 на универсальном твердомере Dura Vision 300.

Результаты и их обсуждение

Разрушение карданного вала произошло с образованием двух фрагментов, локально покрытых продуктами коррозии железа. На поверхности вала наблюдалось отслоение защитного покрытия, разрушение имело смешанный характер. Разрушение фрагмента № 1 произошло с образованием шейки. Излом фрагмента № 2 имел деформированную поверхность с большим содержанием отложений продуктов коррозии (рис. 1).

Для проведения механических испытаний из фрагментов карданного вала по ГОСТ 9454-78 (тип 1) были изготовлены образцы для определения ударной вязкости *KCU*.

Результаты испытаний материала вала на растяжение и ударную вязкость *KCU*, а также измерения твердости по Бринеллю приведены в табл. 1. Из нее следует, что полученные механические свойства материала вала отвечают требованиям конструкторской документации (КД).

Для проведения химического анализа использовали как монолитные образцы с предварительно отшлифованной поверхностью (определение элементного состава), так и металлическую стружку (определение примесей). Полученный химический состав материала вала соответствовал заявленной марке стали согласно ГОСТ 4543-71 (табл. 2).

На механически шлифованных нетравленных образцах оценивали загрязненность стали неметаллическими включениями — сульфидами, силикатами, оксидами точечными и строчечными, нитридами точечными и строчечными. Оценку неметаллических включений проводили методом сравнения с эталонными шкалами при просмотре всей площади нетравленных шлифов, выполненных в продольном направлении, в соответствии с ГОСТ 1778-70, вариант Ш4 (поле зрения при увеличении 100, продольное направление). Исследование нетравленных шлифов показало отсутствие в металле каких-либо металлургических дефектов. Содержание неметаллических включе-

Таблица 1. Механические свойства материала карданного вала

Table 1. Mechanical properties of the cardan shaft material

Сравниваемые данные	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	ψ , %	<i>KCU</i>	<i>HB</i>
Результат испытаний	835	990	18,5	59,5	128,5	305
Требования КД	≥ 780	≥ 930	≥ 13	≥ 45	≥ 70	277 – 341

Таблица 2. Химический состав материала вала

Table 2. Chemical composition of shaft material

Сравниваемые данные	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	P	S	Cu
Результат анализа	0,33	0,27	0,35	1,32	3,0	0,36	0,12	0,017	0,004	0,14
ГОСТ 4543-71	0,33 – 0,40	0,17 – 0,37	0,25 – 0,50	1,20 – 1,50	3,0 – 3,5	0,35 – 0,45	0,10 – 0,18	$\leq 0,025$	$\leq 0,025$	$\leq 0,3$

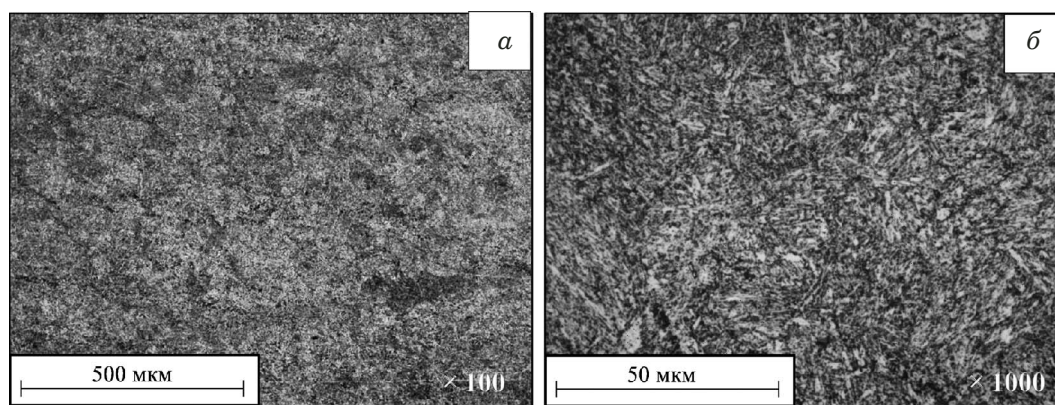


Рис. 2. Микроструктура вала после травления в 3 %-ном спиртовом HNO_3 растворе

Fig. 2. Microstructure of the shaft after etching in an alcohol solution of 3% HNO_3

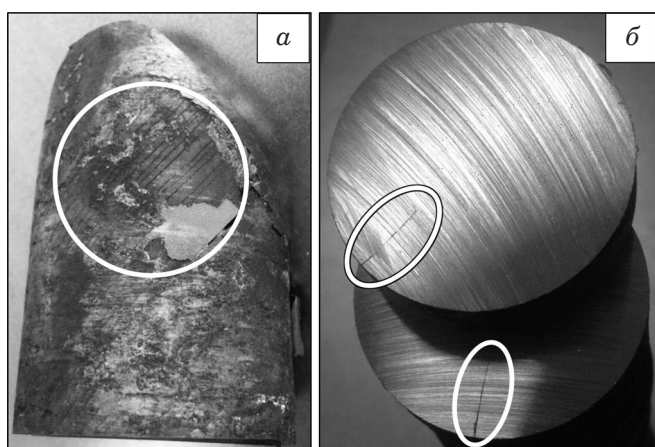


Рис. 3. Трещины в материале карданного вала

Fig. 3. Cracks in the cardan shaft material

ний в них невысокое: оксидов и сульфидов — 1 балл, нитридов — 0,5 балла.

Оценку микроструктуры проводили при увеличениях 100 и 1000 после травления в 3 %-ном спиртовом растворе HNO_3 . Микроструктура стали исследованных фрагментов вала представляла собой мартенсит отпуска (рис. 2). Количе-

ственную характеристику основного элемента микроструктуры (мартенсита) получали сопоставлением с эталонами шкалы № 3 ГОСТ 8233–56 (Сталь. Эталоны микроструктуры) при увеличении 1000. Образцы соответствовали 8-му баллу шкалы (крупноигльчатый мартенсит, наибольшая длина игл — 16 мкм).

При визуальном осмотре на внешней поверхности фрагмента вала № 2 обнаружены многочисленные спиралевидные трещины, ориентированные под углом 45° к оси симметрии вала (рис. 3, а). Рассмотрение поперечного разреза (рис. 3, б) позволило установить, что глубина распространения трещин в направлении оси вала достигает 1,5 см.

Для определения природы возникновения трещин и выявления макроструктуры проведено травление продольных шлифов вала в водном растворе азотной кислоты. В результате травления выявлены линии горячей деформации, демонстрирующие направление прокатки и ориентированные вдоль оси симметрии вала (рис. 4). Установлено, что направление линий горячей деформации и обнаруженных трещин не совпадает.

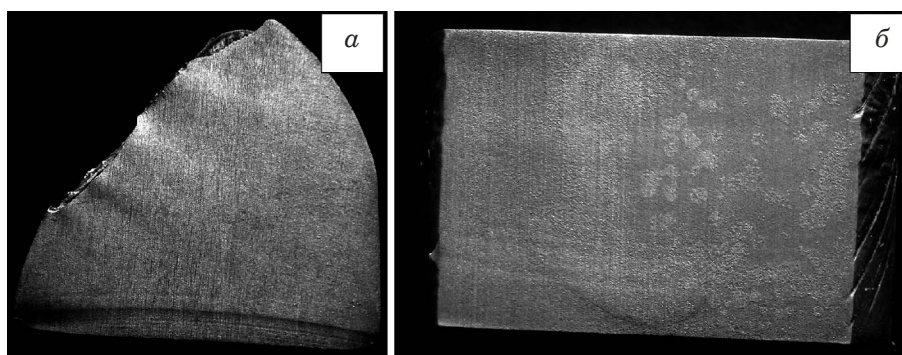


Рис. 4. Макроструктура фрагментов вала после травления в водном растворе азотной кислоты

Fig. 4. Macrostructure of shaft fragments after etching in an aqueous solution of nitric acid

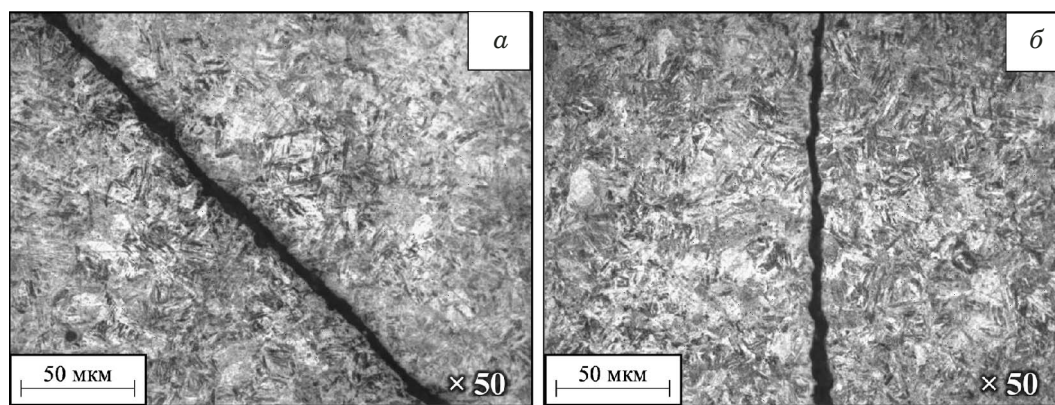


Рис. 5. Вид трещин в продольном (а) и поперечном (б) сечениях вала после травления в 3 %-ном спиртовом растворе HNO_3

Fig. 5. Cracks in the longitudinal (a) and cross (b) sections of the shaft after etching in an alcohol solution of 3% HNO_3

Далее исследовали микроструктуру материала вала в зоне поверхности с трещинами (рис. 5). В результате травления следы пластической деформации не обнаружены. Это свидетельствует об отсутствии пластической зоны в вершине трещины при ее развитии по механизмам статического (нормальный отрыв или пластический сдвиг) и усталостного разрушения. Таким образом, пластическая деформация не могла быть причиной образования трещин в карданном

вале. Трещины имели строение, характерное для замедленного разрушения стали в коррозионно-активной среде (механизм коррозионного растрескивания). Коррозионное растрескивание стали под напряжением сопровождается развитием межкристаллитных и транскристаллитных трещин. На рис. 6, а, б приведены изображения трещин в поперечном сечении вала, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов. Вид трещин характерен

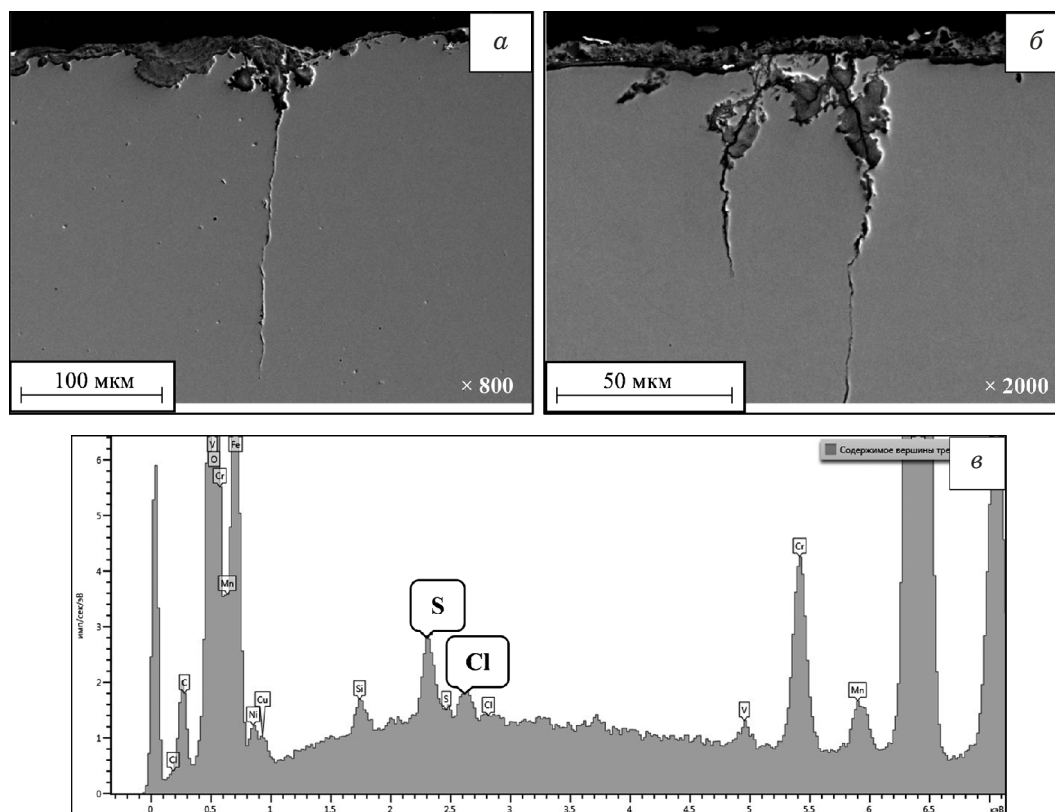


Рис. 6. Вид коррозионных трещин в поперечном сечении карданного вала (а, б) и спектр характеристического рентгеновского излучения, снятый в вершине трещины (в)

Fig. 6. Corrosion cracks in the cross section of the cardan shaft (a, b); characteristic x-ray spectrum taken at the crack tip (c)

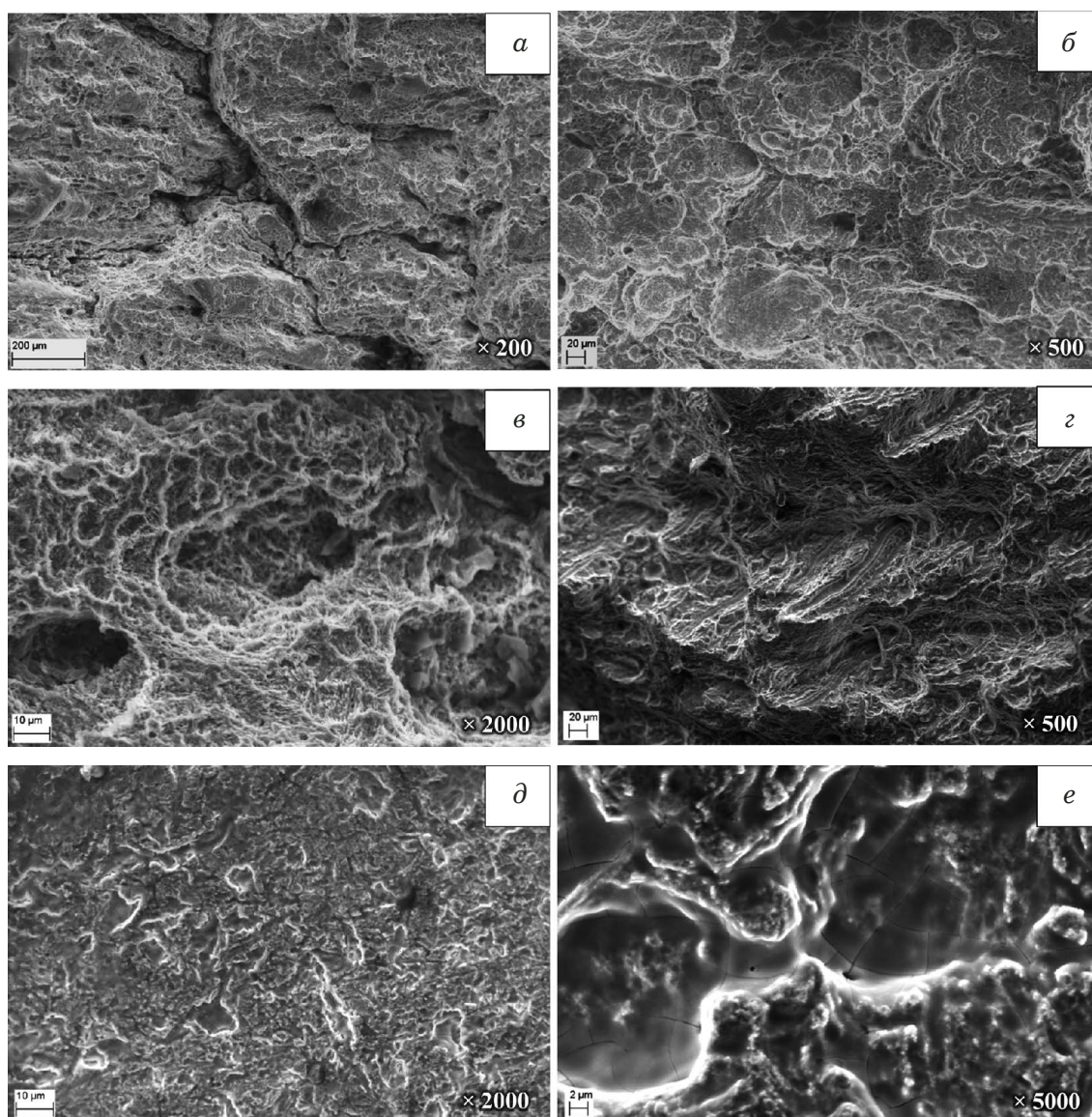


Рис. 7. Поверхность излома фрагмента № 2 (а – в) и поверхность вскрытой трещины (г – е)

Fig. 7. Fracture surface of fragment N 2 (a – c) and the surface of an open crack (d – f)

для механизма коррозионного разрушения вала при нагрузках ниже предела текучести стали.

На рис. 6, в представлен один из спектров характеристического рентгеновского излучения, полученных на участках в вершинах трещин. Видно, что содержимое трещины представляет собой продукты коррозии металла вала. На это указывают пики серы и хлора — коррозионно-активных химических элементов.

Механизм образования таких трещин можно объяснить следующим образом. В результате действия крутящего момента на вал возникает главное нормальное напряжение, ориентированное под углом 45° к образующей цилиндрической поверхности вала. В этих условиях образуются и раскрываются трещины, направленные перпендикулярно нормальным действующим нагруз-

кам, т.е. под углом 45° к образующей цилиндрической поверхности вала.

По результатам фрактографического анализа установлено, что отслоение защитного вольфрамового и никель-хромового покрытия карданного вала привело к образованию локальной коррозии на его поверхности и развитию коррозионных трещин.

Разрушение носит статический характер. Наиболее вероятной причиной образования «шейки» на фрагменте № 1 вала является достижение предела текучести стали 38ХНЗМФА, соответствующего 835 МПа (см. табл. 1).

На рис. 7 приведены изображения поверхности излома фрагмента № 2 карданного вала и поверхности вскрытой трещины. Видно, что ме-

талл вала был подвержен активному воздействию агрессивной коррозионной среды.

Заключение

В ходе проведенных комплексных исследований разрушенных валов из стали 38ХНЗМФА получены следующие результаты.

1. Химический состав материала вала, а также механические свойства и уровень твердости карданного вала винтового двигателя соответствовали требованиям нормативной документации к стали 38ХНЗМФА.

2. Дефекты металлургического происхождения в материале вала и на поверхности изломов отсутствовали.

3. Микроструктура исследованных фрагментов вала представляла собой мартенсит отпуска.

4. Разрушение карданного вала винтового двигателя происходило по статическому механизму. Поверхности изломов были покрыты продуктами коррозии. Выявленные трещины развивались по механизму коррозионного растрескивания.

5. Методами фрактографического анализа и рентгеноспектрального микроанализа установлено, что разрушение карданного вала винтового двигателя из стали 38ХНЗМФА произошло вследствие образования и развития спиралевидных трещин по механизму коррозионного растрескивания под напряжением при нагрузках ниже предела текучести стали. Причиной разрушения фрагмента вала с образованием «шейки» явилось достижение предела текучести стали в процессе эксплуатации.

В целях исключения образования и развития коррозионных трещин рекомендовано проведение регулярных профилактических осмотров для оценки сохранности защитного покрытия на поверхности валов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стеклов О. И.** Стойкость материалов и конструкций с коррозией под напряжением. — М.: Машиностроение, 1990. — 384 с.
2. **Миронов А. В., Лисин И. В.** Коррозионное растрескивание под напряжением / *Технология металлов*. 2007. № 6. С. 53 – 54.
3. **Белоус В. Я., Варламова В. Е., Жиликов В. П.** Стойкость к коррозионному растрескиванию мартенситных сталей ЭИ692-Ш и ЭП609-Ш в различных климатических условиях / *Коррозия: материалы, защита*. 2014. № 7. С. 13 – 19.
4. **Белоус В. Я., Гурвич Л. Я., Жирнов А. Д., Кафельников В. В., Лащевский В. Б., Речменская А. Г., Усанкова Л. А., Шубадеева Л. И.** Коррозионное растрескивание высокопрочных нержавеющей сталей и его диагностирование / *Защита металлов*. 1997. Т. 33. № 1. С. 43 – 51.
5. **Гневко А., Лазарев Д., Сидоров И., Соловов С.** Способ экспресс-оценки склонности к замедленному разрушению и коррозионному растрескиванию металлических конструктивных материалов / *ТехНадзор*. 2016. № 2(111). С. 104 – 105.

6. **Доан Ван Тинь, Мамонтов В. А.** Оценка работоспособности судовых валов с трещинами / *Вестник АГТУ*. 2008. № 2(43). С. 145 – 148.
7. **Каблов Е. Н.** Материалы и химические технологии для авиационной техники / *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. № 6. С. 520 – 530.
8. **Каблов Е. Н.** Материалы для авиакосмической техники / *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2007. № 5. С. 7 – 27.
9. **Каблов Е. Н.** Авиакосмическое материаловедение / *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. № 3. С. 2 – 14.
10. **Фрактография: средство диагностики разрушенных деталей** / Под ред. М. А. Балтер. — М.: Машиностроение, 1987. — 160 с.
11. **Турченков В. А., Баранов Д. Е., Гагарин М. В., Шишкин М. Д.** Методический подход к проведению экспертизы материалов / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 1. С. 47 – 53.
12. **Чабина Е. Б., Алексеев А. А., Филонова Е. В., Лукина Е. А.** Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов / *Труды ВИАМ*. 2013. № 5. С. 6. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 31.06.2016).
13. **Бронфин М. Б., Алексеев А. А., Чабина Е. Б.** Металлофизические исследования. Возможности и перспективы / 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды. Юбилейный научно-технический сборник. — Москва: ВИАМ, 2007. С. 353 – 365.
14. **Быщенко О. А., Григоренко В. Б., Лукина Е. А., Морозова Л. В.** Развитие методов металлофизических исследований: методологические вопросы и практическая значимость / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 498 – 515.
15. **Каблов Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1. С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

REFERENCES

1. **Steklov O. I.** Firmness of materials and designs with corrosion energized. — Moscow: Mashinostroenie. 1990. — 384 p. [in Russian].
2. **Mironov A. V., Lisin I. V.** Stress corrosion cracking / *Tekhnol. Metal*. 2007. N 6. P. 53 – 54 [in Russian].
3. **Belous V. Ya., Varlamova V. E., Zhilikov V. P.** Resistance to corrosion cracking of martensitic staly EI692-Sh and EP609-Sh in different weather conditions / *Korrozi. Mater. Zashch.* 2014. N 7. P. 13 – 19 [in Russian].
4. **Belous V. Ya., Gurvich L. Y., Zhirnov A. D., Kafelnikov V. V., Lashevskiy V. B., Rechmenskaya A. G., Usankova L. A., Shubadeeva L. I.** Corrosion cracking of high-strength stainless steels and its diagnosing / *Zashch. Metal*. 1997. Vol. 33. N 1. P. 43 – 51 [in Russian].
5. **Gnevko A., Lazarev D., Sidorov I., Solovov S.** Way of express assessment of tendency to delayed fracture and corrosion cracking of metal constructional materials / *TehNadzor*. 2016. N 2(111). P. 104 – 105 [in Russian].
6. **Doan Van Tin, Mamontov V. A.** Assessment of operability of ship shaft with cracks / *Vestn. AGTU*. 2008. N 2(43). P. 145 – 148 [in Russian].
7. **Kablov E. N.** Materials and chemical technologies for aviation engineering / *Vestn. RAN*. 2012. Vol. 82. N 6. P. 520 – 530 [in Russian].
8. **Kablov E. N.** Materials for aerospace equipment / *All materials. Encyclopedic directory*. 2007. N 5. P. 7 – 27 [in Russian].
9. **Kablov E. N.** Aerospace materials science / *All materials. Encyclopedic directory*. 2008. N 3. P. 2 – 14 [in Russian].

10. Fraktography: means of diagnostics of the destroyed details / M. A. Balter (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 1987. — 160 p. [in Russian].
11. **Turchenkov V. A., Baranov D. E., Gagarin M. V., Shishkin M. D.** Methodical approach to carrying out examination of materials / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 1. P. 47 – 53 [in Russian].
12. **Chabina E. B., Alekseev A. A., Filonova E. V., Lukina E. A.** Application of methods of analytical microscopy and the rentgenostrukturny analysis for research of structural and phase condition of materials / *Tr. VIAM.* 2013. N 5. P. 6. <http://www.viam-works.ru>. Accessed June 6, 2016 [in Russian].
13. **Bronfin M. B., Alekseev A. A., Chabina E. B.** Metalphysical researches. Opportunities and perspectives / *Aviation materials. 75 years. Selected Works. Anniversary scientific and technical collection.* — Moscow: VIAM, 2007. P. 353 – 365 [in Russian].
14. **Byitsenko O. A., Grigorenko V. B., Lukina E. A., Morozova L. V.** Development of methods of metalphysical researches: methodological questions and practical importance / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N S. P. 498 – 515 [in Russian].
15. **Kablov E. N.** Innovative development FSUE “VIAM” on implementation “The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1. P. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-51-57>

УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ УПРОЧНЕННОЙ СТАЛИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© **Афанасий Михайлович Иванов***, **Нюргуяна Дмитриевна Коваленко**Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН; Россия, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1; *e-mail: a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru

*Статья поступила 12 января 2019 г. Поступила после доработки 30 апреля 2019 г.
Принята к публикации 27 июня 2019 г.*

Цель работы — исследование влияния интенсивной пластической деформации (ИПД) на ударную вязкость и механизм разрушения конструкционной низкоуглеродистой стали СтЗсп в диапазоне температуры испытания 293 – 213 К. Рассмотрены вопросы деформационной обработки заготовок из стали СтЗсп методом ИПД по схеме равноканального углового прессования (РКУП). Представлены результаты низкотемпературных испытаний ударным изгибом образцов Шарпи из стали в различных состояниях. В результате РКУП в 16 проходов ударная вязкость снизилась в ~1,3 раза. Показано, что зависимости ударной вязкости от температуры для стали в состоянии поставки и стали, подвергнутой РКУП, отличаются. Проведено фрактографическое исследование механизмов разрушения данной стали в состояниях поставки и после обработки РКУП при температуре испытания 293 – 213 К. Результаты этих исследований показали, что для исходной стали разрушение с образованием зон вязкого и хрупкого разрушений при 293 К переходит в хрупкое при 213 К последовательным расширением области хрупкого разрушения при понижении температуры, а для упрочненной стали область смешанного разрушения появляется в локальной области при 233 К и распространяется на все поперечное сечение образца при 213 К. Микроструктура, сформированная в результате РКУП в 16 проходов, в рассмотренном интервале температур до 213 К исключает чисто хрупкое разрушение и приводит к смешанному характеру разрушения.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь; равноканальное угловое прессование; ударная вязкость; механизм разрушения; низкая температура; излом; фрактография.

THE IMPACT TOUGHNESS AND MECHANISM OF LOW-CARBON STEEL FRACTURE AT LOW TEMPERATURES

© **Afanasiy M. Ivanov***, **Nurguyana D. Kovalenko**V. P. Larionov Institute of Physical-Technical Problems of the North of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Oktyabrskaya ul., 1, Yakutsk, 677980 Russia; *e-mail: a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru

Received January 12, 2019. Revised April 30, 2019. Accepted June 27, 2019.

The goal of the work is to study the effect of severe plastic deformation (SPD) on the impact toughness and fracture mechanism of St3sp low-carbon structural steel within a test temperature range of 293 – 213 K. The issues of deformation processing of steel St3sp billets using SPD method in conditions of the equal-channel angular pressing scheme (ECAP) are considered. The results of low-temperature tests by impact bending of Charpy steel samples in various states are presented. The impact toughness decreased by ~1.3 times as a result of ECAP in 16 passes. It is shown that the temperature dependence of the impact toughness of steel subjected to ECAP differs from that for steel in the delivery condition. A fractographic study of the fracture mechanisms of the steel in the initial state and after processing by ECAP at a test temperature of 293 – 213 K is carried out. It is shown that for the steel in the initial the transition from fracture with the formation of viscous and brittle fracture zones at 293 K to brittle at 213 K occurs through successive expansion of the brittle fracture area with decreasing temperature, whereas for hardened steel, the mixed fracture area appears in the local region at 233 K and expands to the entire cross section of the sample at 213 K. The microstructure formed as a result of ECAP in 16 passes in the temperature range up to 213 K prevents pure brittle fracture and leads to a mixed fracture pattern.

Keywords: low carbon steel; equal channel angular pressing; impact toughness; fracture mechanism; low temperature; fracture; fractography.

Введение

К материалам современной техники и металлоконструкций, эксплуатируемых в условиях климатических температур Крайнего Севера и Арктики, предъявляют определенные требования: наличие соответствующих уровней прочности, пластичности и вязкости, исключающих хрупкое разрушение [1]. Как известно, низкие температуры могут оказать существенное влияние на физико-механические свойства, а также на механизм разрушения сталей. Анализ литературных данных показывает, что при интенсивной пластической деформации (ИПД) сталей возрастает их прочность, но при этом ударная вязкость при низкой температуре изменяется неоднозначно.

Для повышения прочности металлических материалов используют перспективные методы ИПД, в том числе равноканальное угловое прессование (РКУП) [2 – 11 и др.]. Возникает вопрос, какова хладостойкость сталей с ультрамелкозернистой структурой (УМЗ), сформированной методами ИПД? В [12] отмечено снижение ударной вязкости и увеличение критической температуры хрупкости стали 06МБФ с субмикроструктурной (СМК) структурой, что не является положительным моментом для работы данного материала при низких температурах. В работе [13] показано, что формирование СМК структуры не изменяет порог хладноломкости, но сужает интервал вязкохрупкого перехода для стали 10. Для легированной среднеуглеродистой стали с УМЗ структурой также установлено [14] сужение интервала вязкохрупкого перехода, но, в отличие от [13], со смещением в сторону низких температур. Комбинирование методов ИПД и отжига способствует повышению хладостойкости конструкционных сталей [15]. Все это свидетельствует об актуальности дальнейшего изучения этого вопроса. В отличие от [16], в которой РКУП заготовок из стали СтЗсп выполнено в четыре прохода и испытания на ударный изгиб — при 213 К, в данной работе РКУП этой же стали проводили в 16 проходов и ударную вязкость определяли в диапазоне температур 293 – 213 К.

Цель работы — исследование влияния интенсивной пластической деформации на ударную вязкость и механизм разрушения конструкционной низкоуглеродистой стали СтЗсп в диапазоне температуры испытания 293 – 213 К.

Материалы и методика эксперимента

Исследовали низкоуглеродистую конструкционную сталь СтЗсп следующего состава, %: 0,18 С; 0,23 Si; 0,60 Mn; 0,01 Cr; $\leq 0,003$ Ni; 0,01 P; 0,01 S; 0,05 Cu; 0,05 Al, остальное Fe. Химический анализ проводили на атомно-эмиссионном

спектрометре Foundry-Master фирмы Worldwide Analytical Systems AG (WAS AG) (Германия).

РКУП подвергали заготовки $\varnothing 19,7 \times 100$ мм из стали СтЗсп с помощью гидравлического пресса ПСУ-125 с максимальным усилием 1250 кН. РКУП проводили в специальной технологической оснастке, изготовленной из жаростойкого твердосплавного материала. Угол пересечения каналов прессования, в котором реализовывался простой сдвиг, составлял 120° . Предварительно прогретую в муфельной печи до температуры 773 К заготовку помещали в технологическую оснастку, нагретую до 773 К с помощью накидной печи. Для уменьшения трения поверхности заготовки об стенки канала матрицы использовали технологическую смазку Росойл-Ангелина с добавками чешуйчатого графита. В результате РКУП заготовок по маршруту ВС (поворот заготовки относительно ее продольной оси перед каждым последующим циклом прессования на угол 90°) в $n = 16$ проходов при температуре $T = 773$ К достигнута степень деформации $\varepsilon_{16} = 10,67$.

Из заготовок изготавливали образцы Шарпи с V-образным надрезом согласно ГОСТ 9454–78 для испытаний на ударный изгиб. Испытания проводили на маятниковом копре Amsler RKP-450 (Zwick) (Германия) при температурах 293, 273, 253, 233 и 213 К.

Изломы образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3030 (Япония) в режиме вторичных электронов.

Результаты исследований и их обсуждение

Сталь СтЗсп ферритно-перлитная, средний размер зерна в исходном состоянии (состоянии поставки) — 9,5 мкм. В [4] сформированы требования к методам ИПД для получения наноструктур в объемных заготовках. Для этого необходимо достичь больших деформаций материалов, а также выбрать оптимальные режимы их обработки. Для получения нано- и субмикроструктурных (СМК) структур в металлах и сплавах используют такие методы, как кручение под высоким давлением (КВД), РКУП, всестороннюю ковку, метод «песочных часов», РКУ-вытяжку. С помощью КВД и РКУП достигают больших деформаций со степенями, равными 10 и более. Можно предположить, что в результате РКУП в 16 проходов сформирована УМЗ структура, поскольку при этом степень деформации $\varepsilon_{16} = 10,67$. Для детального исследования микроструктуры материала и определения среднего размера зерна необходимо проводить измерения на репликах с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии.

Ударная вязкость KCV стали СтЗсп в исходном состоянии и после РКУП в $n = 16$ проходов по маршруту B_C при температуре $T = 773$ К

The impact toughness KCV of steel StЗsp in the initial state (the delivery condition) and after ECAP in $n = 16$ passes along the B_C route at a temperature of $T = 773$ К

№	Температура T , К	KCV , МДж/м ²	
		Исходное состояние	После РКУП
1	293	1,39	1,09
2	273	1,15	1,07
3	253	0,99	1,04
4	233	0,68	0,88
5	213	0,49	0,46

С понижением температуры испытания с 293 до 213 К (см. таблицу) ударная вязкость KCV исходной стали (в состоянии поставки) снизилась в 2,8 раза (с 1,39 до 0,49 МДж/м²). В результате РКУП (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К) KCV уменьшилось в $\sim 1,3$ раза (с 1,39 до 1,09 МДж/м²). Для исходной стали снижение ударной вязкости с понижением температуры в рассмотренном интервале монотонное, а для упрочненной стали изменение KCV описывается полиномом (рис. 1). Ударная вязкость при этом снизилась в $\sim 2,4$ раза (с 1,09

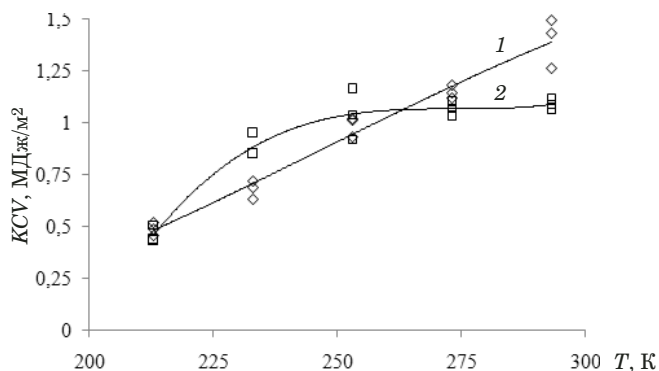


Рис. 1. Температурная зависимость ударной вязкости KCV стали СтЗсп: 1 — в исходном состоянии; 2 — после РКУП (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К)

Fig. 1. Temperature dependence of the impact toughness KCV of steel StЗsp: 1 — in the initial state; 2 — after ECAP (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К)

до 0,46 МДж/м²). В температурном интервале 293 – 253 К ударная вязкость упрочненной стали практически не изменяется, затем постепенно снижается до значений для исходного материала при 213 К. Хотя с измельчением зерен и упрочнением материала KCV при 293 К существенно сни-

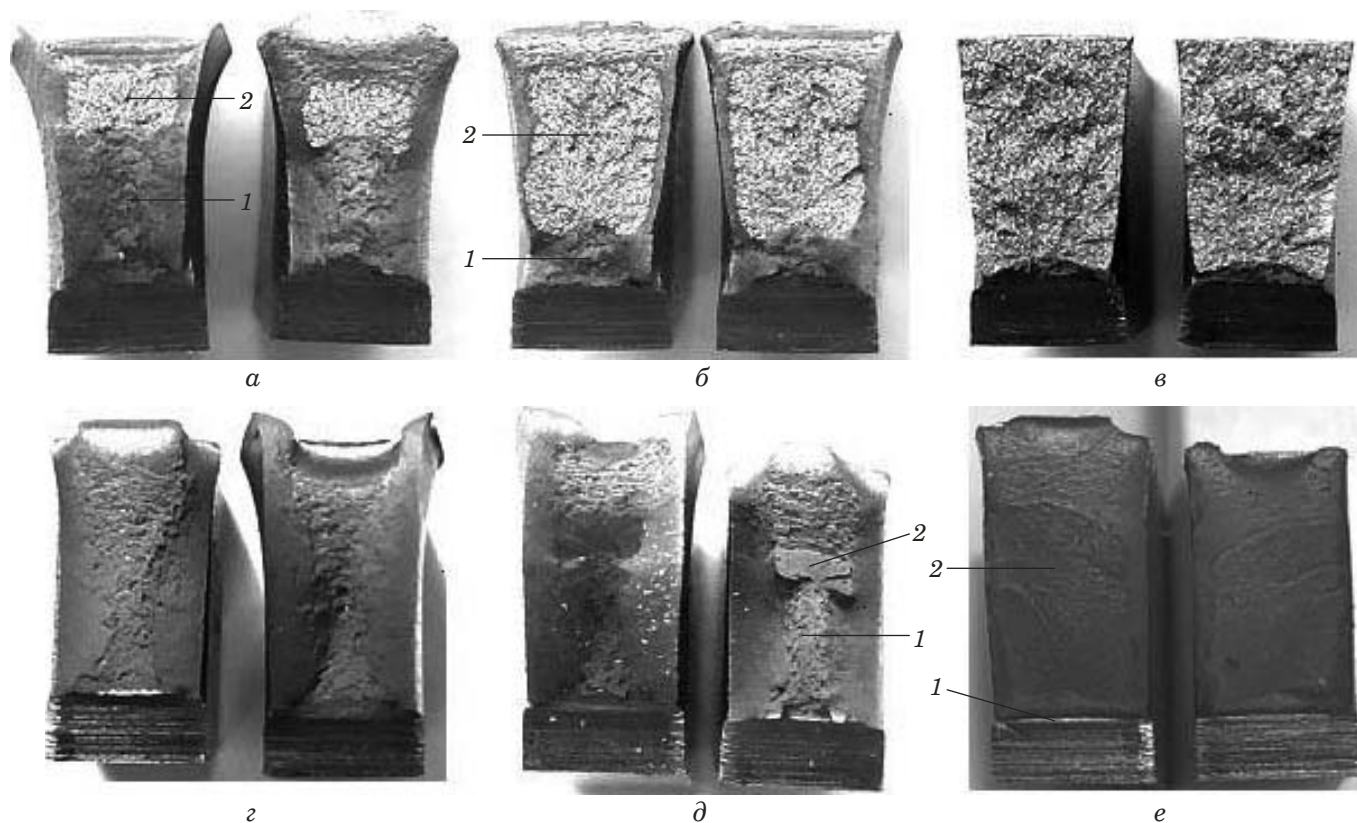


Рис. 2. Вид разрушенных образцов Шарпи из стали СтЗсп: в исходном состоянии при температурах 293 (а), 253 (б), 213 К (в); после РКУП (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К) при 293 (г), 233 (д), 213 К (е)

Fig. 2. Fractured Charpy steel samples in the initial state at different temperatures 293 К (а); 253 К (б); 213 К (в); and after ECAP (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К) at 293 К (г); 233 К (д); 213 К (е)

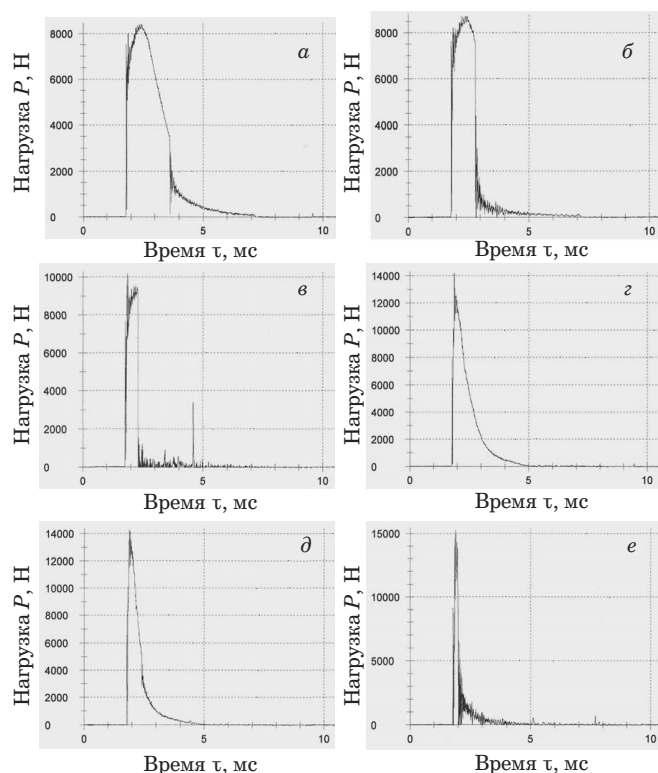


Рис. 3. Диаграммы нагружения образцов Шарпи из стали СтЗсп: в исходном состоянии при 293 К (а); 253 К (б); 213 К (в); после РКУП (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К) при 293 К (д); 233 К (е); 213 К (ф)

Fig. 3. Charpy sample load diagrams (St3sp steel) in the initial state at different temperatures 293 K (a); 253 K (b); 213 K (c); and after ECUP (B_C , $n = 16$, $T = 773$ K) at 293 K (d); 233 K (e); 213 K (f)

зилась, при 233 К в области вязкохрупкого перехода KCV выше, чем для исходного материала.

Разрушение образца Шарпи из стали СтЗсп в исходном состоянии при 293 К происходит с образованием зон вязкого и хрупкого разрушения, с утяжкой и доломом (рис. 2, а). Выраженная рельефность и значительная утяжка по толщине образца в устье надреза (см. рис. 2, а) свидетельствуют о вязком характере зарождения трещины и высоком значении работы удара, затраченной на ее зарождение. Угол наклона стенок зоны среза составляет 45° , отклонение траектории распространения трещины от прямолинейной — $\sim 20^\circ$. Площадь участка хрупкого разрушения (зона с металлическим блеском), расположенного перед зоной долома, — около 20 % от всей поверхности разрушения. С понижением температуры доля хрупкого разрушения возрастает (рис. 2, б) и при 213 К достигает $\sim 95 - 97$ % (рис. 2, в). Рельеф поверхности разрушения однородный, наклон траектории трещины к линии продолжения надреза равен $\sim 10^\circ$.

Макроизлом образца из СтЗсп после РКУП в $n = 16$ проходов при 293 К отличается от исходного материала тем, что начальное отклонение

траектории движения трещины около 30° , площадь зоны среза больше, а также отсутствует участок хрупкого разрушения. При температуре испытания 233 К в интервале вязкохрупкого перехода отличительной особенностью макроизлома упрочненной стали является наличие в центральной части, в начале второй половины излома, участка 2, на котором разрушение носит смешанный характер. На нем заметны лучевидные пути распространения трещин, указывающие на место начала разрушения (рис. 2, д). Полученные изломы имеют матовую поверхность. Со снижением температуры до 213 К доля смешанного разрушения на изломе образца упрочненной стали увеличивается и составляет порядка $2/3$ площади его поверхности.

Диаграммы нагружения образцов Шарпи из стали СтЗсп представлены на рис. 3. Они отражают работу удара, затраченную на зарождение и развитие трещины. Как видно, диаграммы качественно отличаются в зависимости от структурного состояния материала и температуры испытания.

Фрактографические исследования изломов образцов из стали СтЗсп в состоянии поставки и после РКУП, разрушенных при температуре 293 – 213 К, показали следующее.

Разрушение образцов из стали СтЗсп в исходном состоянии. Зона развития трещины на поверхности разрушения образца при 293 К, для которой характерно наличие вязкой 1 и хрупкой 2 составляющих (см. рис. 2, а), представляет собой участки вязкого (рис. 4, а) и хрупкого (рис. 4, б) разрушения. Для участка вязкого разрушения характерно наличие вязкого рельефа, значительной утяжки по толщине образца в устье надреза и губ среза (зон сдвига). Как известно, такой вид излома свидетельствует о вязком характере зарождения трещины и высоком значении работы удара, затраченной на зарождение трещины, что подтверждает и диаграмма нагружения ударных образцов (рис. 3, а). На данном участке разрушение образцов произошло в результате образования ямок путем слияния микропор и их разрыва в результате развития трещины. Вязкое разрушение характеризуется наличием неравноосных ямок нормального отрыва, разделенных гребнями с острыми краями (см. рис. 4, а). Широкий диапазон размеров ямок в изломах образцов обусловлен значительными колебаниями размеров включений и зерен. На внутренних поверхностях ямок имеются волнистые линии — полосы скольжения, приводящие к росту ямок. На дне ямок наблюдаются как целые, так и раздробленные в результате деформации частицы. Участок хрупкого разрушения (см. рис. 4, б) содержит фасетки скола, ручьи, узор и незначительное количество микроям по

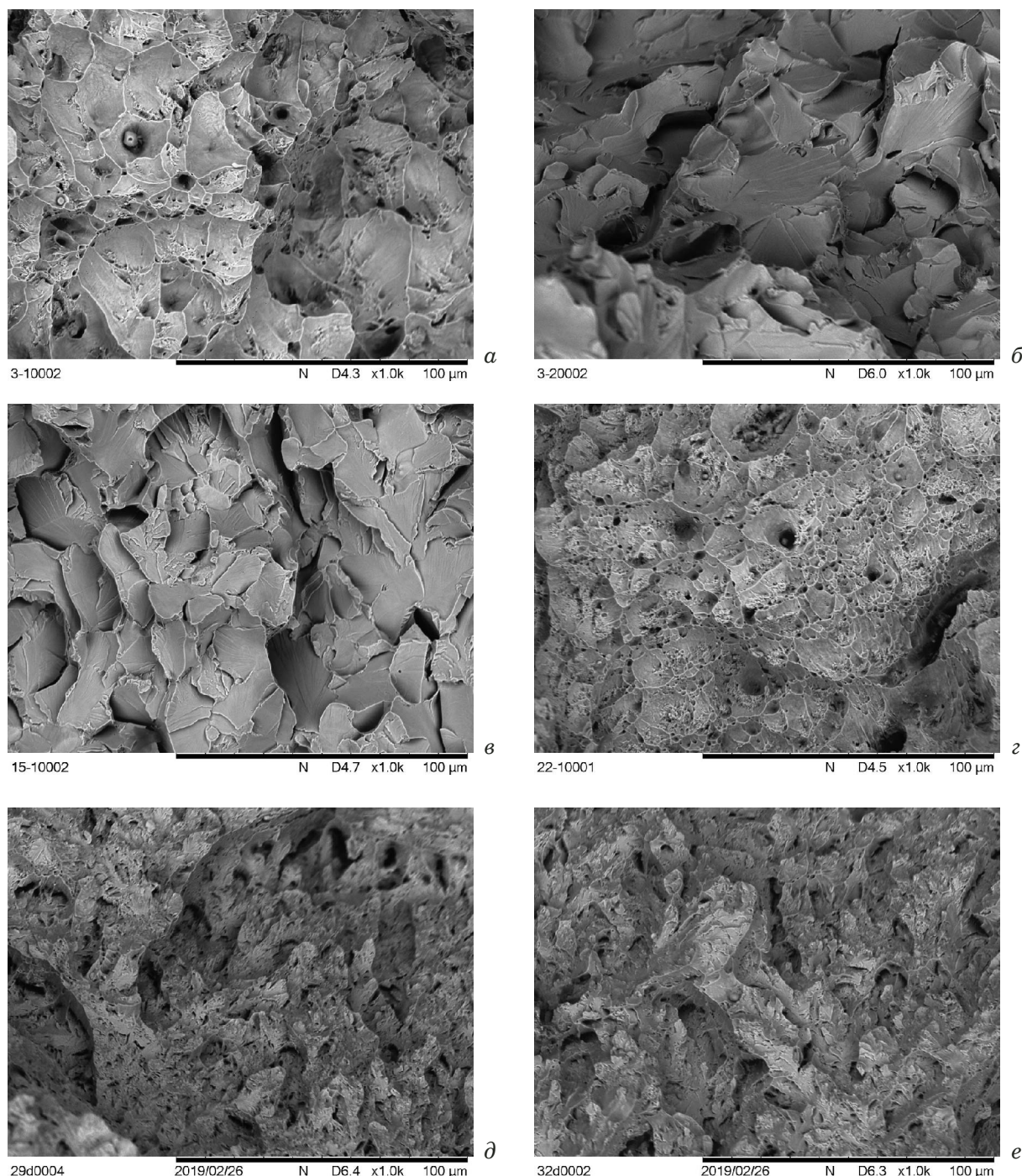


Рис. 4. Микрорельеф изломов образцов из стали СтЗсп в состоянии поставки [*a* — участок вязкого разрушения (1 на рис. 2, *a*) при 293 К; *b* — участок хрупкого разрушения (2 на рис. 2, *b*) при 293 К; *c* — участок хрупкого разрушения (2 на рис. 2, *c*) при 213 К], а также стали, подвергнутой РКУП (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К) [*z* — участок вязкого разрушения (1 на рис. 2, *z*) при 293 К; *d* — участок смешанного разрушения (2 на рис. 2, *d*) при 233 К; *e* — участок смешанного разрушения (2 на рис. 2, *e*) при 213 К]

Fig. 4. Microrelief of the fractures of St3sp steel samples in the delivery state [*a* — ductile fracture (1 in Fig. 2, *a*) at 293 K; *b* — brittle fracture (2 in Fig. 2, *a*) at 293 K; *c* — brittle fracture (2 in Fig. 2, *c*) at 213 K], and steel subjected to ECAP (B_C , $n = 16$, $T = 773$ K) [*e* — ductile fracture region (1 in Fig. 2, *d*) at 293 K; *d* — mixed fracture (2 in Fig. 2, *e*) at 233 K; *f* — mixed fracture (2 in Fig. 2, *f*) at 213 K]

краям фасеток. Такие элементы микрорельефа, как фасетки скола и ручьистый узор, отражают механизм внутризеренного скола.

Со снижением температуры испытания размер зоны 2 хрупкого разрушения 2 становится

больше (см. рис. 2, *b*) и при 213 К занимает практически всю поверхность излома (см. 2 на рис. 2, *c*) за исключением зоны зарождения трещины. Работа зарождения и развития трещины значительно снижается (см. рис. 3, *e*) по сравне-

нию с работой разрушения образца при 293 К (см. рис. 3, а). Однородность поверхности излома свидетельствует о стабильном развитии хрупкой трещины. Внутризеренное хрупкое разрушение происходит по механизму скола с образованием фасеток скола и ручьистого узора на них (см. рис. 4, в). На левой половине рис. 4, в наблюдаются ручьиистые линии, переходящие с атомной плоскости одного кристалла на плоскость соседнего кристалла с другой ориентацией, имеется также незначительная доля микроямок.

Разрушение образцов из стали СтЗсп в состоянии после РКУП (B_C , $n = 16$, $T = 773$ К). Диаграммы на рис. 3, г – е подтверждают снижение работы, затраченной на зарождение и развитие трещины, по сравнению с аналогичной работой для исходного материала (см. рис. 3, а – в). В отличие от излома образца, разрушенного при 293 К в состоянии поставки, поверхность разрушения образца стали, подвергнутого РКУП, при комнатной температуре не имеет участка хрупкого разрушения (см. рис. 2, г). Для упрочненной стали СтЗсп, разрушенной при комнатной температуре, также характерно ямочное микростроение (см. рис. 4, г). Размер и плотность ямок определяются достигнутыми в результате РКУП размерами зерен, размерами, плотностью и концентрацией включений и другими факторами, которые определяют сопротивление стали пластическим деформациям и зарождению микротрещин. Так, на изломе упрочненной посредством РКУП стали наблюдаются ямки существенно меньшего размера, множество микроямок, в ямках присутствуют частицы. Снижение температуры до 233 К приводит к появлению в начале второй половины поверхности разрушения участка 2 (см. рис. 2, д), на котором имеются признаки смешанного разрушения с присутствием вязкого микроямочного (см. рис. 4, д). При этом фасетки скола более мелкие, чем в случае исходного материала при 213 К, что обусловлено, очевидно, мелкозернистостью упрочненной стали. Поверхность разрушения характеризуется более выраженной рельефностью, обусловленной как измельчением структурных составляющих, так и их разориентировкой. Такой же смешанный характер разрушения наблюдается и для упрочненной стали, разрушенной ударным изгибом при 213 К (см. рис. 4, е).

Заключение

Таким образом, обработка низкоуглеродистой стали СтЗсп посредством РКУП в 16 проходов привела к снижению ударной вязкости в $\sim 1,3$ раза (с 1,39 до 1,09 МДж/м²).

Установлено, что ударная вязкость стали СтЗсп, подвергнутой РКУП, со снижением темпе-

ратуры испытания изменяется не так монотонно, как КСМ стали в исходном состоянии. Для УМЗ стали СтЗсп появляется верхний порог хладноломкости.

Для исходной стали переход от разрушения с образованием зон вязкого и хрупкого разрушений при 293 К к хрупкому при 213 К происходит последовательным расширением области хрупкого разрушения при понижении температуры. Для упрочненной же стали область смешанного разрушения появляется в локальной зоне между областями вязкого разрушения при 233 К и распространяется на все поперечное сечение образца при 213 К. При этом, в отличие от излома образца в состоянии поставки, разрушенного при 293 К, поверхность разрушения образца стали, подвергнутого РКУП, при комнатной температуре не имеет участка хрупкого разрушения. В УМЗ структуре, полученной в результате РКУП, размеры ямок и фасеток скола меньше, чем в крупнозернистой структуре исходной стали.

Формирование УМЗ структуры за счет достижения степени деформации $\varepsilon_{16} = 10,67$ посредством РКУП в 16 проходов в рассмотренном интервале температур до 213 К предотвращает чисто хрупкое разрушение и приводит к смешанному характеру разрушения.

Полученные результаты могут быть полезны при анализе механизмов разрушения сталей, обработанных интенсивной пластической деформацией, при низкой температуре.

Благодарности

Испытания на ударный изгиб образцов выполнены С. Семеновым на оборудовании Центра коллективного пользования Якутского научного центра СО РАН, за что выражаем ему благодарность.

Фининсирование

Работа выполнена в рамках научного проекта № III.28.1.1 Программы № III.28.1 фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю. П. Хладостойкие стали и сплавы: Учебник для вузов. — СПб.: Химиздат, 2005. — 480 с.
2. Бриджмен П. В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. — 444 с.
3. Сегал В. М., Резников В. И., Копылов В. И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. — Минск: Наука и техника, 1994. — 231 с.
4. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. — М.: Академкнига, 2007. — 398 с.

5. **Zhu Y. T., Jiang H., Huang J., et al.** A new route to bulk nanostructured metals / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001. Vol. 32. P. 1559 – 1562.
6. **Сэстри Ш. М. Л., Добаткин С. В., Сидорова С. В.** Формирование субмикроструктурной структуры в стали 10Г2ФТ при холодном равноканальном угловом прессовании и последующем нагреве / *Металлы*. 2004. № 2. С. 28 – 35.
7. **Лотков А. И., Гришков В. Н., Дударев Е. Ф. и др.** Формирование ультрамелкозернистого состояния, мартенситные превращения и неупругие свойства никелида титана после «abc»-прессования / *Вопросы материаловедения*. 2008. № 1(53). С. 161 – 165.
8. **Stolyarov V. V.** Features of deformation behavior at rolling and tension under current in TiNi alloy / *Reviews on Advanced Materials Science*. 2010. Vol. 25. P. 194 – 202.
9. **Li L., Virta J.** Ultrahigh strength steel wires processed by severe plastic deformation for ultrafine grained microstructure / *Materials Science and Technology*. 2011. Vol. 27. N 5. P. 845 – 862.
10. **Maier G. G., Astafurova E. G., Maier H. J., et al.** Annealing behavior of ultrafine grained structure in low-carbon steel produced by equal channel angular pressing / *Materials Science and Engineering A — Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2013. Vol. 581. N 1. P. 104 – 107.
11. **Яковлева С. П., Махарова С. Н., Борисова М. З.** Структура, свойства и особенности разрушения низколегированной стали в субмикроструктурном состоянии / *Металлы*. 2006. № 4. С. 71 – 78.
12. **Ботвина Л. Р., Тютин М. Р., Левин В. П. и др.** Особенности статического, ударного и усталостного разрушения стали 06МБФ с субмикроструктурной структурой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. № 1. С. 43 – 49.
13. **Клевцов Г. В., Валиев Р. З., Рааб Г. И. и др.** Механизм ударного разрушения стали 10 с субмикроструктурной структурой в интервале вязко-хрупкого перехода / *Деформация и разрушение материалов*. 2011. № 8. С. 9 – 13.
14. **Клевцов Г. В., Валиев Р. З., Клевцова Н. А. и др.** Прочность и механизм разрушения нелегированной среднеуглеродистой стали с ультрамелкозернистой структурой при однократных видах нагружения / *Физика металлов и материаловедение*. 2018. Т. 119. № 10. С. 1061 – 1069. DOI: 10.1134/S0015323018100078.
15. **Прогрессивные машиностроительные технологии. Т. 1.** / Под ред. А. В. Киричека. — М.: Издательский дом «Спектр», 2012. С. 230 – 262.
16. **Иванов А. М., Сыромятникова А. С., Петрова Н. Д.** Упрочнение интенсивной пластической деформацией и разрушение конструкционной стали / *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 3. С. 39 – 42.
2. **Bridgman P. V.** Study of large plastic deformations and rupture. — Moscow: Izd. inostrannoy literatury, 1955. — 444 p. [in Russian].
3. **Segal V. M., Reznikov V. I., Kopylov V. I., et al.** Processes of plastic structuring of metals. — Minsk: Navuka i tekhnika, 1994. — 231 p. [in Russian].
4. **Valiyev R. Z., Aleksandrov I. V.** Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation. — Moscow: Logos, 2000. — 272 p. [in Russian].
5. **Zhu Y. T., Jiang H., Huang J., et al.** A new route to bulk nanostructured metals / *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001. Vol. 32. P. 1559 – 1562.
6. **Sestri Sh. M. L., Dobatkin S. V., Sidorova S. V.** Formation submicrocrystalline structure in steel 10G2FT at cold equal-channel angular pressing and subsequent heating / *Metally*. 2004. N 2. P. 28 – 35 [in Russian].
7. **Lotkov A. I., Grishkov V. N., Dudarev Ye. F., et al.** Formation of ultrafine state, martensitic transformations and inelastic properties of NiTi after the «abc»-pressing / *Vopr. Materialoved.* 2008. N 1(53). P. 161 – 165 [in Russian].
8. **Stolyarov V. V.** Features of deformation behavior at rolling and tension under current in TiNi alloy / *Reviews on Advanced Materials Science*. 2010. Vol. 25. P. 194 – 202.
9. **Li L., Virta J.** Ultrahigh strength steel wires processed by severe plastic deformation for ultrafine grained microstructure / *Materials Science and Technology*. 2011. Vol. 27. N 5. P. 845 – 862.
10. **Maier G. G., Astafurova E. G., Maier H. J., et al.** Annealing behavior of ultrafine grained structure in low-carbon steel produced by equal channel angular pressing / *Materials Science and Engineering A — Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. 2013. Vol. 581. N 1. P. 104 – 107.
11. **Yakovleva S. P., Makharova S. N., Borisova M. Z.** Structure, properties and features of the destruction of low-alloyed steel in the submicrocrystalline state / *Metally*. 2006. N 4. P. 71 – 78 [in Russian].
12. **Botvina L. R., Tyutin M. R., Levin V. P., et al.** Features of static, impact and fatigue failure of steel 06MBF with a submicrocrystalline structure / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. V. 74. N 1. P. 43 – 49 [in Russian].
13. **Klevtsov G., Valiev R. Z., Raab G. I., et al.** Mechanism of impact damage of steel 10 with a submicrocrystalline structure in the range of a viscous-brittle transition / *Deform. Razrush. Mater.* 2011. N 8. P. 9 – 13 [in Russian].
14. **Klevtsov G. V., Valiev R. Z., Klevtsova N. A., et al.** Strength and mechanism of destruction of unalloyed medium carbon steel with ultrafine-grained structure with single types of loading / *Fiz. Metal. Metalloved.* 2018. Vol. 119. N 10. P. 1061 – 1069 [in Russian].
15. **Advanced engineering technology. V. 1.** / Ed. A. V. Kirichek. — Moscow: Izdatel'skiy dom «Spektr», 2012. P. 230 – 262 [in Russian].
16. **Ivanov A. M., Syromyatnikova A. S., Petrova N. D.** Hardening of severe plastic deformation and fracture of structural steel reinforcing / *Uprochn. Tekhnol. Pokryt.* 2012. N 3. P. 39 – 42 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-58-64>

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА И ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАНАТНОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© Вячеслав Михайлович Матюнин^{1*}, Артём Юрьевич Марченков¹, Павел Владимирович Волков¹, Василий Юрьевич Волоховский¹, Александр Николаевич Воронцов¹, Валентин Владимирович Гончаров²

¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14; *e-mail: MatiuninVM@mpei.ru

² Центр «Промсервис», Россия, 162608, г. Череповец, ул. Мира, д. 30.

Статья поступила 28 января 2019 г. Поступила после доработки 15 апреля 2019 г. Принята к публикации 23 июля 2019 г.

Нагрев и термоциклирование канатной проволоки из углеродистой стали существенно влияют на ее механические свойства и долговечность работы всего каната в условиях эксплуатации. Однако несмотря на большой объем исследований по установлению причин разрушения канатов литейных кранов на металлургических заводах и выработке мероприятий по их устранению, аварии, связанные с их внезапным разрывом, происходят. Поэтому проблема остается сложной и требует дальнейших исследований. В настоящее время в конвертерных цехах металлургических предприятий внедрены новые системы отсоса выбросов горячих потоков воздуха, что позволило снизить опасно высокую температуру до $T = 240 - 300$ °C и избежать перегрева канатов. Однако в этом температурном интервале металл проволок подвергается интенсивному влиянию синеломкости — явления, вызывающего снижение характеристик пластичности металла. В работе приведены результаты исследования влияния температуры нагрева и числа циклов при термоциклировании на изменения характеристик механических свойств проволок канатов из стали 70KК методом растяжения. Испытания проволоочных образцов проводили при комнатной температуре, а также после воздействия высокоинтенсивного нагрева и термоциклирования при различных температурах и числах циклов. Экспериментально подтверждено наличие зоны синеломкости для проволок каната диаметром 1,65 мм в интервале температур $T = 200 - 240$ °C. Установлено, что при температуре $T = 240$ °C происходит наибольшее снижение относительного сужения (на 21 %) и повышение временного сопротивления на 4,8 %. Явление синеломкости следует учитывать при оценке конструкционной прочности стали. Показано, что существуют резервы по увеличению работоспособности канатов с учетом данных по диагностированию характеристик механических и магнитных свойств металла в производственных условиях.

Ключевые слова: канат; прочность; термоциклирование; растяжение; синеломкость.

THE EFFECT OF HEATING AND THERMOCYCLING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON STEEL ROPE WIRE

© Vyacheslav M. Matyunin^{1*}, Artem Yu. Marchenkov¹, Pavel V. Volkov¹, Vasily Yu. Volokhovskiy¹, Alexander N. Vorontsov¹, Valentin V. Goncharov²

¹ National research university “Moscow Power Engineering Institute”, 14, Krasnokazarmennaya str., 111250, Moscow, Russia, *e-mail: MatiuninVM@mpei.ru

² “Promservice”, 30, Mira str., 162608, Cherepovets, Russia.

Received January 28, 2019. Revised April 15, 2019. Accepted July 23, 2019.

Heating and thermal cycling of carbon steel rope wire significantly affect the mechanical properties and durability of the entire rope under operating conditions. However, despite a large amount of studies aimed at determination of the reasons for destruction of the ropes of foundry cranes at metallurgical plants and development of measures for their elimination, accidents attributed to sudden rupture unfortunately occur. Therefore, the problem is still urgent and requires further research. Nowadays, new exhaust air suction systems for hot air streams mounted in converter shops of metallurgical enterprises reduce dangerously high temperatures to $T = 240 - 300$ °C thus providing the possibility to avoid overheating of the ropes. However, the rope metal is exposed to a strong impact of blue brittleness – phenomenon, which causes reduction of the metal plasticity in this temperature range. We present the results of studying the

impact of the heating temperature and number of cycles in thermocycling on changes in the characteristics of the mechanical properties of steel 70KK wire ropes in tensile tests. Tests of the wire samples are carried out at room temperature and after their exposure to high-intensity heating and thermal cycling at different temperatures and number of cycles. confirmed Presence of zones of blue brittleness is proved experimentally for the wire rope with a diameter of 1.65 mm in a temperature range of 200 – 240°C. It is shown, that the largest reduction in the relative narrowing (21%) and increase in the ultimate tensile stress by 4.8% occurred at a temperature of 240°C. This phenomenon should be taken into account when assessing the structural strength of steel. It is shown that there are reserves to increase the life cycle of ropes, taking into account the data on diagnostics of the mechanical and magnetic characteristics in industrial conditions.

Keywords: rope; strength; thermal cycling; tension; blue brittleness.

Введение

Канаты литейных заливочных кранов в конвертерных цехах металлургических предприятий подвергаются воздействию высоких температур при многократной заливке жидкого чугуна из ковша в конвертер. Высокотемпературные циклические воздействия вызывают структурную деградацию металла, что приводит к ухудшению прочностных свойств стали. Структурная деградация обычно сопровождается абразивным износом проволок и уменьшением их несущего сечения. Подобные условия работы достаточно рискованны для каната как силовой механической конструкции. При нарушении технологии заливки, когда рабочие температуры канатов могут превышать $T = 450^\circ\text{C}$, возможны аварии механизма подъема с обрывом каната, падением траверсы с ковшом и разливом жидкого чугуна [1 – 3].

Канаты заливочных кранов проходят периодическое обследование методом магнитного неразрушающего контроля. Магнитный дефектоскоп регистрирует магнитный поток вдоль оси каната и определяет его отклонение, вызываемое двумя основными факторами — механическим износом и изменением магнитных свойств под влиянием высоких температур [4 – 6]. Главным диагностическим показателем износа каната является величина сигнала по каналу ПС (потеря сечения по металлу) магнитного дефектоскопа «ИНТРОС». На основании длительного опыта предложены практические критерии предельного состояния канатов литейных кранов. Канат подлежит замене, если наработка достигает 1200 плавок или относительная потеря сечения выходит за установленный предел 6 %. В качестве примера на рис. 1 показаны диагностические зависимости ПС шести канатов конструкции EN 12385-4-2000, полученные последовательно с октября 2017 г. по июль 2018 г. на одном из кранов металлургического завода. Средний ресурс данной выборки $N = 1147$ плавок, что близко к регламентируемому показателю $N^* = 1200$. Однако среднее значение ПС при отбраковке оказалось равным всего 3,2 %, максимальное — 3,6 %. Для

других канатов, работавших в сходных термомеханических условиях, среднее значение ПС — 3,4 %. Таким образом, замену канатов при средней наработке (ресурсе) $N = 1147$ плавок, проводили с диагностическим показателем ПС, почти в половину меньшим предельно допустимого значения 6 %. Очевидно, такое положение вещей экономически невыгодно, в связи с чем ставится задача продления ресурса канатов, включающая в том числе разработку и экспериментальное обоснование новых критериев предельного состояния металла.

Кроме того, в последние два-три года на предприятиях внедрены системы отсоса выбросов горячих потоков воздуха в конвертерах, что позволило ограничить вероятность нагрева канатов до опасно высокой температуры и снизить ее до $T = 240 - 300^\circ\text{C}$. В подобном температурном режиме магнитные свойства стали достаточно стабильны, что удобно с точки зрения магнитного контроля, однако в указанном интервале температур углеродистые стали подвержены влиянию синеломкости.

О явлении синеломкости углеродистых сталей известно давно [7, 8]. Синеломкость стали проявляется при нагреве до температуры, при которой на поверхности появляется окисная пленка синего цвета. При этом повышаются твердость и прочность стали, но снижаются пластичность и ударная вязкость. Если сталь на-

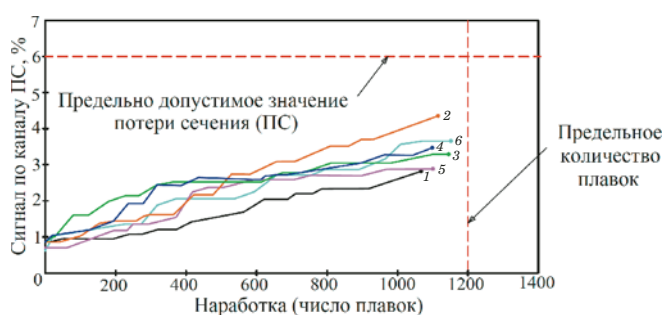


Рис. 1. Зависимость сигнала по каналу ПС дефектоскопа от наработки: 1 – 6 — номера канатов

Fig. 1. Dependence of the cross-section loss on the operating time: 1 – 6 — rope numbers

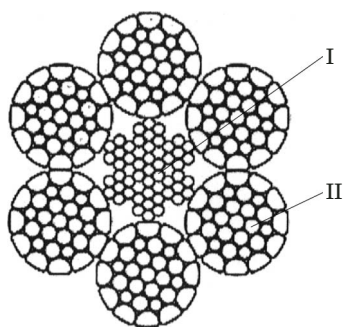


Рис. 2. Расположение прядей в канате и проволок в прядях: I — центральная прядь; II — внешние пряди

Fig. 2. Location of the strands in the rope and wires in the strands: I — the central strand; II — external strands

греть до температуры синеломкости, выдержать, а затем охладить до комнатной температуры, то изменения в значениях механических свойств не произойдут. Таким образом, синеломкость проявляется только при условиях механического нагружения и нагрева. Такие условия создаются при эксплуатации канатов. Установлено, что синеломкость возникает сильнее после предварительной пластической деформации стали. Наибольшие повышение временного сопротивления и снижение пластичности стали при синеломкости наблюдаются в интервале температур $T = 175 - 250^\circ\text{C}$. Однако этот температурный интервал может отличаться для различных углеродистых сталей в зависимости от их химсостава и предварительной обработки. Еще одна характерная особенность синеломкости состоит в том, что на диаграммах растяжения отмечается зубчатость — от предела текучести до (иногда) сопротивления разрушению, в зависимости от температуры испытания. Зубчатость диаграммы растяжения обусловлена скачкообразным движением полос скольжения в процессе пластической деформации металла. При максимальном проявлении зубчатости на диаграммах растяжения происходит наибольшее повышение прочности и снижение пластичности. Образование зубчатости на диаграммах растяжения объясняют быстрым закреплением подвижных дислокаций при деформации и увеличении плотности дислокаций. Однако при температуре более 250°C зубчатость исчезает вследствие того, что блокирование дис-

локаций атмосферами Коттрелла больше не влияет на пластическую деформацию и подвижность дислокаций возрастает. На развитие синеломкости влияют также и мелкодисперсные выделения на дислокациях, например Fe_{16}N , как это было установлено в работе [9]. Можно полагать, что синеломкость, как и динамическое деформационное старение, является частными случаями проявления эффекта Портевена – Ле Шателье в условиях воздействия различных температурно-деформационных и скоростных факторов. Известно также, что эффект Портевена – Ле Шателье проявляется, например, при образовании деформационных полос Людерса – Чернова на поверхности образца при его растяжении или при индентировании алюминиевого сплава [10], что отражается на диаграммах деформирования в виде зубчатости (микроскачков деформации).

Для обеспечения нормальной работоспособности канатов литейных кранов и установления критериев их безаварийной работы необходимо провести исследование влияния эксплуатационных факторов на структурно-механическое состояние металла проволок канатов, включающее материаловедческий анализ и исследование его прочностных характеристик.

Цель работы — исследование влияния высокоинтенсивного нагрева и термоциклирования при различных температурах и числах циклов на микроструктуру и механические свойства металла проволок канатов. Особое внимание уделено исследованию влияния синеломкости на характеристики механических свойств металла проволок каната.

Материалы и методы исследования

Исследовали отрезки каната конструкции $6 \times \text{K}31(1+6+6/6+12)+7 \times 7(1+6)$ стандарта EN 12385-4-2000 (диаметр каната $D = 42,0$ мм, проволока без покрытия маркировочной группы 1770 Н/мм² по DIN 2078, материал — сталь 70КК). Значения диаметров проволок каната приведены в табл. 1. Эксперименты проводили на двух образцах — отрезках каната в состоянии поставки (первый) и после эксплуатации на заливочном кране (второй).

Таблица 1. Диаметры проволок (мм) каната $D = 42,0$ мм стандарта EN 12385-4-2000

Table 1. Wire diameters (mm) of the rope $D = 42.0$ mm manufactured in accordance with EN 12385-4-2000 standard

Проволоки сердечника				Проволоки прядей каната					Расчетная площадь сечения каната, мм ²
Центральная прядь		Прядь в повиве		Централь- ная, 6 шт.	1-го слоя, 36 шт.	2-го слоя		3-го слоя, 72 шт.	
Централь- ная, 6 шт.	В слое, 6 шт.	Централь- ная, 6 шт.	В слое, 36 шт.			36 шт.	36 шт.		
2,00	1,80	1,80	1,65			2,10	2,00		

Канат состоит из центральной пряди I (сердечника) и шести внешних прядей II (рис. 2). Пряди проволоки расположены в виде слоев, каждый из которых состоит из нескольких проволок одинакового диаметра, находящихся на равном удалении от центра пряди. Слои отличаются только диаметрами проволок.

Для испытаний на растяжение при комнатной температуре из отрезков каната в состоянии поставки и после эксплуатации из каждого слоя прядей было изготовлено 72 образца длиной $l = 200$ мм.

При подготовке проволок к термоциклированию и последующим испытаниям на растяжение из разных слоев прядей каната в состоянии поставки изготавливали 180 образцов длиной $l = 200$ мм. Термоциклирование образцов проводили при температурах T , равных 100, 200, 350 °C и N , равных 400, 800, 1200 циклов. Далее эти образцы испытывали на растяжение при комнатной температуре.

Для термоциклирования использовали электропечи Nabertherm, а температуру образцов измеряли дистанционно — инфракрасным пирометром TemPro-2200 (температурный диапазон измерений — от -50 до 2200 °C, точность ± 1 %). Термоциклирование образцов проводили одновременно в трех печах: в первой — при $T = 100$ °C, во второй — при $T = 200$ °C, в третьей при $T = 350$ °C. Образцы помещали в печь, нагретую до заданной температуры, и выдерживали в ней одно и то же время (семь минут). Образцы охлаждали на открытом воздухе в течение пяти минут. При загрузке в печь охлажденных на открытом воздухе проволоочных образцов температура в печах падала не более чем на 5 °C относительно заданного значения.

Испытания на растяжение проволок при комнатной и повышенной температурах проводили на универсальной испытательной машине Instron 5982 со скоростью деформирования 5 мм/мин. В процессе испытаний определяли временное сопротивление σ_b и относительное конечное сужение ψ проволок после разрыва. (Выбор относительного сужения обусловлен тем, что оно не зависит от кратности разрывного образца, в отличие от относительного удлинения.) Для проведения температурных испытаний на растяжение проволок из отрезков каната в состоянии поставки было подготовлено из разных слоев прядей 45 образцов длиной $l = 200$ мм. Испытания проводили при комнатной температуре, а также при температурах T , равных 100, 200, 350, 380 °C. Для более детального исследования температурной зоны синеломкости были также испытаны проволоки диаметром $d = 1,65$ мм из внешней пряди каната при температурах T , равных 220, 240, 380 °C. Испытания при $T = 380$ °C

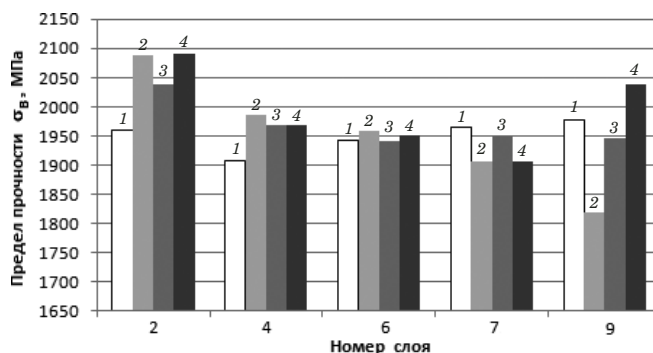


Рис. 3. Распределение временного сопротивления σ_b в проволоках прядей каната, прошедших термоциклирование при $T = 100$ °C при количестве термоциклов N , равных 0 (1), 400 (2), 800 (3), 1200 (4)

Fig. 3. Distribution of the ultimate tensile stress σ_b of the rope wires after thermal cycling at $T = 100$ °C at different number of thermal cycles N : $N = 0$ cycles (1), $N = 400$ cycles (2), $N = 800$ cycles (3), $N = 1200$ (4)

дополнительно убедили в тенденции к уменьшению прочности и увеличению пластичности проволок при повышении температуры нагрева выше температурного интервала синеломкости.

Микроструктуру металла канатов исследовали на поперечных микрошлифах с использованием микроскопа Zeiss Observer Z1m при увеличениях 50 – 500.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов испытаний растяжением выявил неравномерный характер распределения временного сопротивления σ_b в проволоках разных слоев. На рис. 3 представлено распределение временного сопротивления σ_b в проволоках прядей каната, прошедших термоциклирование при $T = 100$ °C и N , равных 400, 800, 1200 циклов, а также в проволоках, испытанных на растяжение при комнатной температуре ($T = 20$ °C) без термоциклирования. Видно, что значения временного сопротивления материала проволок разных слоев каната распределены неравномерно. Без термоциклирования проволок относительная разница между минимальным и максимальным значениями σ_b составила 3,7 %. После $N = 400$ циклов σ_b монотонно уменьшается — от проволок слоя 2 до проволок слоя 9, достигая в последних минимального значения. В этом случае отклонение σ_b достигло наибольшего значения, равного 13,0 %. Анализ результатов всех испытаний на растяжение, в том числе температурных, а также проведенных с термоциклированием и без него показал, что отклонение 13 % — самое значительное. После $N = 800$ циклов σ_b материала проволок снижается — от слоя 2 к слою 6. Различие между минимальным (в

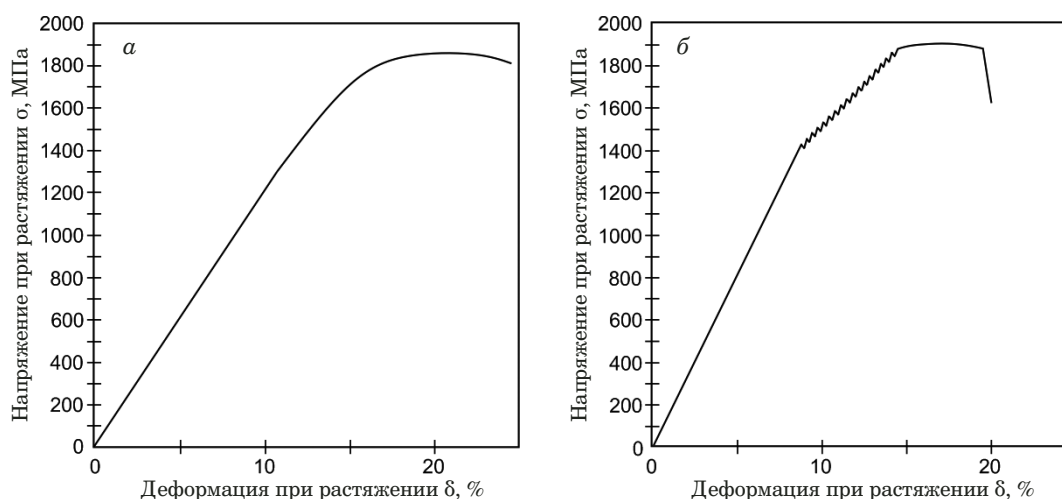


Рис. 4. Диаграммы растяжения проволоки диаметром $d = 1,65$ мм: a и b — T равна 20 и 220 °C

Fig. 4. Tension diagrams of the wire $d = 1.65$ mm: a — $T = 20$ °C; b — $T = 220$ °C

слое № 6) и максимальным (в слое № 2) значениями σ_b — 4,8 %.

После $N = 1200$ циклов наблюдается почти такая же картина, как и у проволок, прошедших $N = 400$ циклов. Различие между минимальным и максимальным значениями σ_b — 8,8 %. У образцов проволок после термоциклирования при $T = 200$ °C относительное отклонение σ_b составило не более 8,1 %. Однако для образцов, прошедших термоциклирование при $T = 350$ °C после N , равного 400 и 800 циклов, величина отклонения σ_b составила 10,7 %, а после $N = 1200$ циклов — 7,5 %. У проволок прядей в состоянии поставки, испытанных на растяжение при комнатной температуре, величина относительного отклонения временного сопротивления оказалась равной 8,3 %, а после эксплуатации — 9,7 %; после температурных испытаний на растяжение значение этого отклонения не превысило 5,4 %.

Таблица 2. Изменение временного сопротивления σ_b и относительного сужения ψ при нагреве проволок диаметром $d = 1,65$ мм

Table 2. The values of ultimate tensile stress σ_b and relative narrowing ψ for the wires ($d = 1.65$ mm) at different temperatures

Температура T , °C	Временное сопротивление σ_b , МПа	Относительное сужение ψ , %
20	1904	52
100	1825	48
200	1902	46
220	1920	42
240	1995	41
350	1291	44
380	1260	50

Следует отметить, что предварительные испытания на растяжение проволок каната при разных температурах нагрева показали, что действительная температурная зона синеломкости находится вблизи 200 °C. На рис. 4, a представлена диаграмма растяжения проволоки диаметром $d = 1,65$ мм, полученная при температуре $T = 20$ °C, а на рис. 4, b — диаграмма растяжения той же проволоки, полученная при $T = 220$ °C. Видно, что на второй диаграмме отчетливо проявляется зубчатость.

Дополнительные испытания на растяжение показали, что максимальное значение $\sigma_b = 1995$ МПа достигнуто при $T = 240$ °C. При указанной температуре относительное сужение $\psi = 41$ % этой же проволоки оказалось самым меньшим из полученных в проведенных испытаниях (табл. 2).

Таким образом, при температуре нагрева $T = 240$ °C в наибольшей мере проявляется эффект синеломкости: повышение прочности (временного сопротивления σ_b) и снижение пластичности (относительного сужения ψ). Причем 240 °C — типичная рабочая температура проволок исследованного каната. Относительное изменение механических характеристик при повышении температуры от 20 до 240 °C: σ_b увеличивается на 4,8 %, ψ уменьшается на 21 % (рис. 5).

Металлографические исследования показали, что структура металла проволок в состоянии поставки независимо от температуры нагрева и количества циклов термоциклирования практически не изменялась и представляла собой квази-эвтектоидную механическую смесь феррита и цементита. Структура металла однородная, дефектов типа трещин, пор, расслоений, флокенов и крупных неметаллических включений обнаружено не было. По всему объему наблюдались еди-

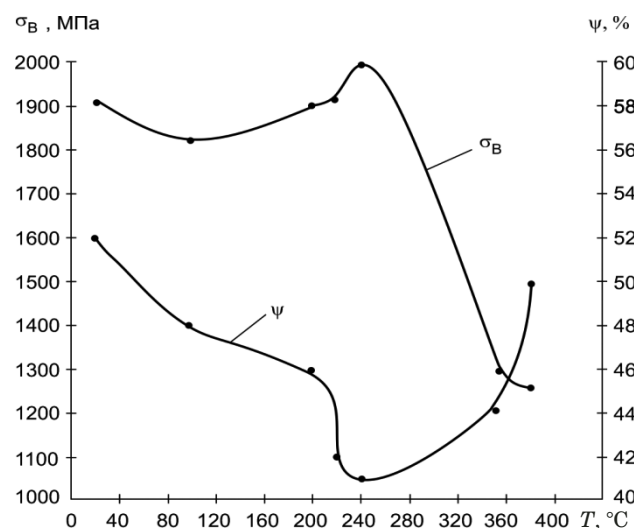


Рис. 5. Изменение прочности (σ_b) и пластичности (ψ) проволоки каната $d = 1,65$ мм при нагреве

Fig. 5. Change in the strength (σ_b) and plasticity (ψ) of $d = 1.65$ mm rope wire upon heating

нические неметаллические включения размером не более 2 мкм.

Данные механических испытаний проволок на разрыв позволяют ввести коэффициенты, характеризующие влияние температуры и количества термоциклов (заливок чугуна) на изменение прочности каната.

Температурный коэффициент изменения прочности $k_T = \sigma_{b,T}/\sigma_b$ представляет собой отношение структурно осредненных значений временного сопротивления горячего ($\sigma_{b,T}$) и холодного (σ_b) канатов в состоянии поставки, т.е. при нулевой наработке (рис. 6).

При температуре испытаний $T = 350$ °C прочность «горячего» каната снижается примерно на 34 % по сравнению с прочностью «холодного» (остывшего). Данный результат согласуется с рекомендациями [11], согласно которым в диапазоне рабочих температур $T = 350 - 400$ °C минимальная проектная разрушающая осевая нагрузка на канат должна быть уменьшена на 35 %. Некоторое увеличение коэффициента k_T при температуре $T = 200$ °C обусловлено повышением прочности вследствие эффекта синеломкости.

Результаты термических испытаний, моделирующих наработку каната, позволяют получить расчетные оценки двухпараметрического коэффициента изменения прочности $k_{T,N} = \sigma_{b,T,N}/\sigma_b$. Временное сопротивление $\sigma_{b,T,N}$ относится к холодному (остывшему) канату, который отработал N термоциклов при температуре T , а σ_b — к состоянию поставки при $T = 20$ °C и $N = 0$. Столбчатая диаграмма эмпирических значений $k_{T,N}$ приведена на рис. 7.

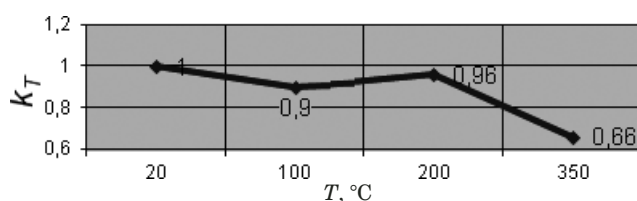


Рис. 6. Изменение коэффициента k_T в зависимости от температуры

Fig. 6. Temperature dependence of the k_T coefficient

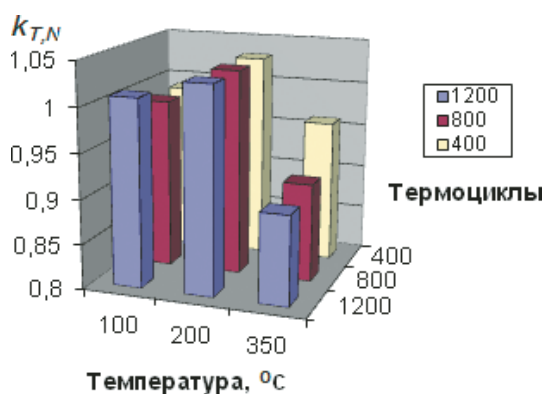


Рис. 7. Относительное изменение временного сопротивления каната при различных режимах термоциклирования

Fig. 7. Relative change in the ultimate tensile stress σ_b of the rope under different modes of thermal cycling

Из диаграммы видно, что после термоциклирования каната при температуре $T = 350$ °C наблюдается постепенное снижение прочности металла с ростом количества термоциклов и при достижении 1200 циклов канат теряет примерно 10 % исходной несущей способности. После термоциклирования каната при температуре $T = 200$ °C наблюдается упрочнение металла каната на 2 – 3 % при всех исследованных количествах термоциклов (400, 800 и 1200 циклов), что обусловлено влиянием синеломкости.

Линейная экстраполяция семейства диагностических зависимостей (см. рис. 1) канатов нескольких литейных кранов на предельное значение ПС, равное 6 %, показывает, что среднее продление ресурса ΔR по отношению к регламентируемому показателю $R = 1200$ циклов лежит в диапазоне $\Delta R = 400 - 500$ циклов (плавков). Консервативная оценка продления ресурса с учетом реальных условий работы канатов в горячем состоянии и переменных температурных воздействий получается умножением расчетного значения ΔR на поправочный коэффициент $k_T k_{T,N} \leq 1$. Таким образом, проведенные исследования в совокупности с данными диагностирования позволяют дать рекомендации по увеличению работоспособности канатов в существующих производственных условиях.

Заключение

Анализ данных, полученных при испытаниях проволоочных образцов на растяжение при разных температурах, включая комнатную, а также образцов, прошедших термоциклирование с различным числом циклов, выявил неравномерный характер изменения временного сопротивления металла проволок разных диаметров. Для всех испытанных проволок различие между максимальными и минимальными значениями временного сопротивления находилось в диапазоне от 3,7 до 10,7 % в зависимости от месторасположения в разных слоях каната. При этом микроструктура металла проволок каната практически не изменялась и представляла собой квази-эвтектоидную механическую смесь феррита и цемента.

Испытания на растяжение проволок при разных температурах нагрева подтвердили, что синеломкость проявляется достаточно четко и сопровождается повышением прочности и снижением пластичности. Установлено, что при температуре $T = 240^\circ\text{C}$ происходит наибольшее снижение относительного сужения (на 21 %) при увеличении временного сопротивления на 4,8 % по сравнению с данными механическими характеристиками при комнатной температуре. Такое снижение характеристики пластичности ψ повышает вероятность образования трещин и способствует большей склонности металла к хрупкому разрушению под воздействием рабочих нагрузок. Поэтому можно считать, что температура $T = 240^\circ\text{C}$ для данного типа проволок каната является наиболее опасной с точки зрения конструкционной прочности и долговечности каната, тем более что эта температура является наиболее типичной для условий эксплуатации канатов.

Показано, что существуют резервы по увеличению работоспособности и долговечности канатов с учетом диагностического параметра ПС в соответствующих производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Промышленная безопасность при эксплуатации грузоподъемных кранов: сб. документов. Сер. 10. Вып. 7. — М.: ГУП «НТЦ Промышленная безопасность» Госгортехнадзора России, 2002. — 304 с.
2. Малов В. П., Попов В. Г. Проблемы промышленной безопасности конвертерного производства и пути их преодоления / Безопасность труда в промышленности. 2004. № 10. С. 23 – 26.

3. ISO 4309:2017. “Cranes – Wire Ropes – Care, Maintenance, Installation, Examination and Discard”. — Switzerland, Geneva: ISO Copyright Office, 2017.
4. Сухоруков В. В., Воронцов А. Н., Волоховский В. Ю. Контроль износа канатов заливочных кранов металлургических предприятий / Черные металлы. 2013. № 10. С. 56 – 60.
5. Воронцов А. Н., Слесарев Д. А., Волоховский В. Ю. Прогнозирование индивидуального ресурса стальных канатов / Безопасность труда в промышленности. 2003. № 8. С. 19 – 21.
6. Siviryuk V. L., Gramotnik V. K., Bezrukov A. N., Shtai-ger A. G. Magnetic-field testing of steel ropes via a KPM-TsK-2M instrument / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2006. Vol. 42. N 6. P. 363 – 368.
7. Долженков И. Е. О природе синеломкости стали / Митом. 1971. № 3. С. 42 – 47.
8. Горицкий В. М. Тепловая хрупкость стали. — М.: Металлургиздат, 2007. — 384 с.
9. Brindley B., Barnby J. Dynamic strain ageing in mild steel / Acta Metallurgica. 1966. Vol. 14. N 12. P. 1765 – 1780.
10. Головин Ю. И., Иволгин В. И., Лебедин М. А., Сергунин Д. А. Область существования эффекта Портевина – Ле-Шателье в условиях непрерывного индентирования сплава Al-2,7 % Mg при комнатной температуре / Физика твердого тела. 2004. Том 46. № 9. С. 1618 – 1620.
11. Bridon Crane Rope Catalogue. Edition 7. — UK, Doncaster, South Yorkshire. 2011.

REFERENCES

1. Industrial safety in the operation of cranes. Collection of documents. Episode 10. Issue 7. — Moscow: GUP “STC Industrial safety” of Gosgortekhnadzor of Russia, 2002. — 304 p. [in Russian].
2. Malov V. P., Popov V. G. Problems of industrial safety of converter production and ways to overcome them / Bezopasn. Truda Promyshl. 2004. N 10. P. 23 – 26 [in Russian].
3. ISO 4309:2017. “Cranes – Wire Ropes – Care, Maintenance, Installation, Examination and Discard”. — Switzerland, Geneva: ISO Copyright Office, 2017.
4. Sukhorukov V. V., Vorontsov A. N., Volokhovskiy V. Yu. Control of wear of the ropes of hot metal cranes of metallurgical enterprises / Chern. Met. 2013. N 10. P. 56 – 60 [in Russian].
5. Vorontsov A. N., Slesarev D. A., Volokhovskiy V. Yu. Prediction of the individual resource of steel cables / Bezopasn. Truda Promyshl. 2003. N 8. P. 19 – 21 [in Russian].
6. Siviryuk V. L., Gramotnik V. K., Bezrukov A. N., Shtai-ger A. G. Magnetic-field testing of steel ropes via a KPM-TsK-2M instrument / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2006. Vol. 42. N 6. P. 363 – 368.
7. Dolzhenkov I. E. The nature of blue brittleness of steel / Metalloved. Term. Obrab. Met. 1971. N 3. P. 42 – 47 [in Russian].
8. Goritskiy V. M. Thermal brittleness of steels. — Moscow: Metallurgizdat, 2007. — 384 p. [in Russian].
9. Brindley B., Barnby J. Dynamic strain ageing in mild steel / Acta Metallurgica. 1966. Vol. 14. N 12. P. 1765 – 1780.
10. Golovin Yu. I., Ivolgin V. I., Lebedkin M. A., Sergunin D. A. Portevin – Le Chatelier effect for Al-2.7% Mg aluminum alloy instrumented indentation at ambient temperature / Fiz. Tv. Tela. 2004. Vol. 46. N 9. P. 1618 – 1620 [in Russian].
11. Bridon Crane Rope Catalogue. Edition 7. — UK, Doncaster, South Yorkshire. 2011.

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-65-68>**МОДЕРНИЗАЦИЯ УЗЛА ТРЕНИЯ МАШИНЫ КТ-2 ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИФРИКЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ТРЕНИИ В РЕЖИМЕ ГРАНИЧНОЙ СМАЗКИ****© Илья Александрович Буяновский, Владимир Дмитриевич Самусенко, Юрий Иванович Щербаков**Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4;
*e-mail: buyan37@mail.ru*Статья поступила 31 июля 2019 г. Поступила после доработки 28 августа 2019 г.
Принята к публикации 4 сентября 2019 г.*

Приведены результаты исследований трибологических характеристик тонких покрытий стальных деталей на модернизированном узле трения машины КТ-2 в режиме граничной смазки. Для обеспечения высокой точности и воспроизводимости результатов в качестве образцов использовали стандартные элементы подшипников качения — шарики и ролики, которые отличаются однородностью структуры и состава, а также высоким качеством обработки поверхностей. Разработана конструкция оправки, позволяющая реализовать фрикционный контакт установленного в шпинделе машины шарика с торцами трех роликов, размещенных с высокой точностью под углом $35^{\circ}30'$ к оси шпинделя установки, чтобы обеспечить такое же распределение осевой нагрузки по трем роликам, как и при четырехшариковом контакте — по трем нижним шарикам. Исследуемые покрытия наносили на торцы роликов, что намного проще, чем его нанесение на цилиндрические или сферические поверхности. Контртелом являлся стандартный шарик из стали ШХ-15 или износостойкой керамики. Модернизированный узел рекомендуется использовать на традиционных четырехшариковых машинах для лабораторной оценки влияния тонких износостойких покрытий на антифрикционные свойства смазочных материалов.

Ключевые слова: тонкое износостойкое покрытие; шар-три торца роликов; граничная смазка; коэффициент трения.

MODERNIZATION OF FRICTION UNIT OF A KT-2 TRIBOMETER FOR EVALUATION OF THE FRICTION PROPERTIES OF THIN COATINGS UPON FRICTION IN BOUNDARY LUBRICATION CONDITIONS**© Ilya A. Buyanovskii, Vladimir D. Samusenko, Yuriy I. Shcherbakov**

Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Sciences, Maly Kharitonievskiy per., 4, Moscow, 101990, Russia; e-mail: buyan37@mail.ru

Received July 31, 2019. Revised August 28, 2019. Accepted September 4, 2019.

The results of studying the tribological characteristics of thin coatings of steel parts on a modernized friction unit of a KT-2 machine in the boundary lubrication mode are presented. To provide high accuracy and reproducibility of the results standard elements of rolling bearings — balls and rollers, which are characterized by the uniformity of the structure and composition, as well as high quality of the surface treatment are used as samples. The developed design of the mandrel ensured friction contact of the ball mounted on the machine spindle with the ends of three rollers mounted with high accuracy at an angle of $35^{\circ}30'$ to spindle axis of the installation to ensure the same distribution of the axial load between three rollers like in the case of the four-ball contact between three lower balls. The coatings under study were applied to the flat ends of the rollers, which is much easier than their application to cylindrical or spherical surfaces. A standard ball made of steel ShKh-15 or wear-resistant ceramics served as a counterbody. The modernized unit is recommended to be used on traditional four-ball machines for laboratory assessment of the effect of thin wear-resistant coatings on the antifriction properties of lubricants.

Keywords: thin wear-resistant coating; ball-three roller ends; boundary lubrication; friction coefficient.

Введение

Одним из наиболее эффективных методов повышения надежности и энергосбережения смазываемых узлов трения и увеличения срока службы составляющих их деталей является нанесение на поверхности трущихся поверхностей покрытий трибологического назначения [1]. Поэтому корректной оценке функциональных характеристик таких покрытий, в том числе на стадии лабораторных испытаний, придается большое значение. Для обеспечения высокой точности и хорошей воспроизводимости результатов трибологического исследования необходимо строго выдерживать рецептуру и технологию нанесения исследуемых покрытий, а также использовать в качестве образцов, на которые наносят эти покрытия, детали, отличающиеся однородностью структуры и состава, а также высоким качеством обработки поверхностей. Такими характеристиками обладают детали подшипников качения — шарики и ролики. К сожалению, нанесение покрытий высокого качества на цилиндрическую и сферическую поверхности во многих случаях является достаточно сложной технологической задачей.

В Лаборатории методов смазки машин нашего института проведена модернизация узла трения машины КТ-2, при которой стандартный шарик, установленный в шпинделе машины, прижимается к торцам трех стандартных роликов, на которые предварительно нанесено исследуемое покрытие. При вращении шпинделя шар вытирает на торцах роликов пятна износа. В течение этого процесса оценивают коэффициент трения. Реализуемый при этом начальный точечный контакт образцов широко применяют в мировой практике для лабораторных исследований трибологических характеристик тонких углеродных покрытий [2]. Данная схема фрикционного контакта предусмотрена ГОСТ 23.221–84, но конструкция узла трения для ее реализации в этом стандарте не приведена. Известные на сегодняшний день варианты решения данной задачи (см., например, [3]) включают требования специального изготовления образцов и не предназначены для трибологического исследования покрытий.

Цель работы — модификация узла трения машины КТ-2 для оценки антифрикционных характеристик тонких покрытий по схеме трения вращающийся шар — торцы трех роликов, симметрично равнорасположенных относительно оси шпинделя.

Актуальность задачи объясняется тем, что четырехшариковая схема испытаний — одна из наиболее распространенных. Расширение функций машин, которые обычно используют только

для испытаний смазочных материалов по ГОСТ 9490–75, позволит учесть влияние конкретных покрытий на смазочную способность масел и расширит возможности исследователей.

Методика трибологических испытаний тонких покрытий

Антифрикционные и противоизносные характеристики тонких покрытий трибологического назначения исследуют на машине КТ-2 с модернизированным узлом трения (рис. 1). Испытываемые образцы 7, представляющие собой ролики диаметром 5 мм и длиной 6 мм, установлены в оправке 3, состоящей из корпуса 4, конического сепаратора 8, в котором под углом $35^{\circ}20' \pm 5'$ к вертикальной оси проделаны три равномерно расположенных по окружности паза, в каждом из которых установлен кулачок 6. Между кулачком и плоской поверхностью паза сепаратора помещают исследуемые образцы 7, которые через кольцо 5 накидной гайкой 3 прижимают к внутренней плоской поверхности паза и фиксируют в этом положении. Оправку в сборе помещают в масляную чашу 1, после чего в нее заливают масло. Затем образцы приводят в соприкосновение с шаром 9, зажатым в шпинделе машины 2.

Затем узел трения нагружают и приводят во вращение шпиндель 2 с заданной частотой. В процессе исследования фиксируют значения коэффициента трения, а по окончании эксперимента замеряют диаметры пятен износа и/или профилографируют профиль дна пятна износа. Как правило, шар 9 представляет собой стандартный шарик из стали ШХ-15 диаметром 12,7 мм или шарик из нитрида кремния — в зависимости от поставленной задачи. Образцы — ролики — стандартные детали подшипников качения. Обычно используют ролики диаметром 5 мм, рабочие торцы которых полируют до достижения шероховатости поверхности $Ra0,05 - 0,07$ мкм. Затем на эти торцы наносят исследуемое покрытие.

Если модернизированную оправку установить на машине КТ-2 (как это показано на рис. 1, а), то реализация граничного режима смазки не вызывает сомнений [4, 5]. При данной геометрии контакта и относительно невысоких скоростях вращения будет соблюдаться либо граничный, либо смешанный режим смазки. Такие испытания могут проходить по одному из следующих сценариев:

- 1) повышение температуры узла трения от внешнего источника тепла до наступления заедания;

- 2) повышение нагрузки на узел трения до разрушения покрытия;



Рис. 1. Модернизированный узел трения машины КТ-2: *а* — общий вид; *б* — оправка (накидная гайка снята); 1 — масляная чаша; 2 — шпиндель машины; 3 — оправка в сборе; 4 — корпус оправки; 5 — прижимное кольцо; 6 — кулачок; 7 — исследуемый образец; 8 — сепаратор; 9 — шарик

Fig. 1. Modernized friction unit of a KT-2 machine: *a* — general view; *b* — mandrel (removed swivel nut); 1 — oil bowl; 2 — machine spindle; 3 — mandrel assembly; 4 — mandrel body; 5 — clamping ring; 6 — tappet; 7 — test sample; 8 — separator; 9 — ball

3) проведение длительных испытаний при постоянной нагрузке и начальной температуре до разрушения покрытия или потери маслом смазочной способности вследствие трибохимических превращений (либо ограничение заданной заранее продолжительности испытаний).

Результаты экспериментов

Приведем пример оценки антифрикционных свойств двух пар трения: сталь – сталь (1) и сталь – металлокерамическое покрытие, нанесенное на стальной образец (2). Эксперимент проводили на модернизированной установке КТ-2 (см. рис. 1) по методике, приведенной выше. Торцы роликов полировали на установке Multipol. На торцы роликов, предназначенных для испытания образцов 2, методом газодинамического напыления (установка ДИМЕТ-404 [6], технология нанесения [7]) наносили металлокерамическое покрытие толщиной 2,5 мкм на основе мелкодисперсного алюминия. В качестве смазочной среды использовали полиальфаолефиновое масло ПАО-4. Осевая нагрузка на узел трения составляла 104 Н, продолжительность испытания — 60 мин.

Результаты сравнительных испытаний указанных сочетаний материалов представлены на рис. 2 в виде зависимостей коэффициента трения от продолжительности испытаний.

Как видно из рис. 2, покрытие практически вдвое снижает коэффициент трения. Это свидетельствует о значительном влиянии покрытий на антифрикционные свойства смазанных узлов трения. Предложенная методика дает возможность оценить эффективность смазочных сред при трении деталей с покрытиями различного назначения.

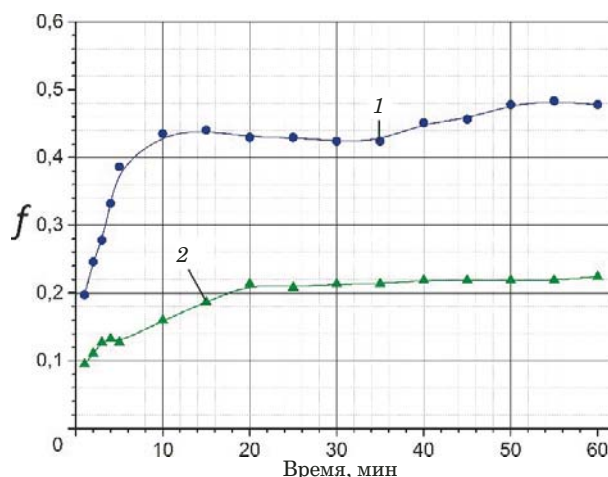


Рис. 2. Зависимости коэффициента трения от продолжительности испытаний шара из стали ШХ-15 при трении его по роликам без покрытия (1) и с металлокерамическим покрытием (2): смазочный материал — масло ПАО-4; нагрузка на узел трения — 104 Н; продолжительность испытания — 60 мин

Fig. 2. The dependence of the friction coefficient on the duration of testing a ball made of ShKh15 steel upon friction: 1 — uncoated rollers; 2 — rollers with metal-ceramic coating. Lubricant — oil PAO-4, load on friction unit — 104 N, test duration — 60 min

Заключение

Модернизация узла трения машины трения КТ-2 позволяет выявить влияние покрытий на антифрикционные характеристики трибосопрежений, работающих в режиме граничной смазки, путем простого лабораторного эксперимента, при малой затрате времени и средств вследствие использования в качестве образцов деталей массового производства — элементов опор качения — шариков и роликов. Для уточненной оценки трибологических характеристик тонких покрытий применительно к конкретным условиям эксплуа-

тации необходимо проводить более длительные и затратные испытания покрытий на имитирующих машинах и стендах, которые, однако, можно сократить, используя методы физического моделирования [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Албагачиев А. Ю.** Трибологические свойства эффективных покрытий деталей машин и режущего инструмента. — В кн.: Перспективные методы поверхностной обработки деталей машин. — М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 55 – 72.
2. **Donet C., Erdemir A.** (Eds.). Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamental and Applications. — NY: Springer+Business Media, 2008 — 662 p.
3. **Комбалов В. С.** Методы и средства испытаний на трение и износ конструкционных и смазочных материалов: справочник. — М.: Машиностроение, 2008. — 384 с.
4. **Carrol J. G.** Contact stresses in lubricant testers / Lubrication Engineering. 1968. Vol. 24. N 8. P 359 – 365.
5. **Матвеевский Р. М.** Температурная стойкость граничных смазочных слоев и твердых смазочных покрытий при трении металлов и сплавов. — М.: Наука, 1971. — 227 с.
6. Димет оборудование. <https://dimet.info/catalog/oborudovanie>. Дата обращения 25.07.2019.
7. **Куксенова Л. И., Архипов В. Е., Лондарский А. Ф. и др.** Триботехнические свойства металлических покрытий, нанесенных газодинамическим напылением. — В кн.: Перспективные методы поверхностной обработки деталей машин. — М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 288 – 301.
8. **Браун Э. Д., Буяновский И. А.** Тенденции развития методов трибологических испытаний / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63. № 1. С. 31 – 39.

REFERENCES

1. **Albagachiev A. Yu.** Tribological properties of effective coatings of machine parts and cutting tools. — In the book: Promising methods of surface treatment of machine parts. — Moscow: LENAND, 2019. P. 55 – 72. [in Russian].
2. **Donet C., Erdemir A.** (Eds.). Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Fundamental and Applications. — NY: Springer+Business Media, 2008 — 662 p.
3. **Kombalov V. S.** Methods and means of testing for friction and wear of structural and lubricating materials: Handbook. — Moscow: Mashinostroenie, 2008. — 384 p. [in Russian].
4. **Carrol J. G.** Contact stresses in lubricant testers / Lubrication Engineering. 1968. Vol. 24. N 8. P 359 – 365.
5. **Matveevsky R. M.** The temperature stability of boundary lubricated layers and dry lubricated coatings under friction of metals and alloys. — Moscow: Nauka, 1971. — 227 p. [in Russian].
6. DIMET: equipment and technology. <https://dimet.info/catalog/oborudovanie>. Accessed 25.07.2019 [in Russian].
7. **Kuksenova L. I., Arkhipov V. E., Landarski A. F., et al.** Tribological properties of metal coatings applied by gas-dynamic metallization. In the book: Promising methods of surface treatment of machine parts. — Moscow: LENAND, 2019. P. 288 – 301 [in Russian].
8. **Braun E. D., Buyanovskii I. A.** Tendencies of development of tribological tests methods / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1997. Vol. 63. N 1. P. 31 – 39 [in Russian].

Указатель статей (по разделам) за 2019 г.

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Роль методологии в математических методах исследования.	7	5
---	---	---

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Ermolin M. S., Fedyunina N. N. Mobility of cerium dioxide nanoparticles in soils at different exposure scenarios	5	5
Fedotov P. S., Dzhendloda R. Kh., Drozdov A. A., and Karandashev V. K. Metal-organic complexes in environmental solid samples: on the selectivity of pyrophosphate extraction	6	5
Алиева Ф. С., Мамедова Ф. О., Бахманова Ф. Н., Юсиров Ю. А., Чырагов Ф. М. Фотометрическое определение микроколичеств меди (II) в пирите	10	23
Аликина Е. Н., Погорельцев Э. В. Определение ароматических аминов в сточных водах методом капиллярного электрофореза	7	22
Андреев М. Н., Дроздов А. А., Козлов М. И., Зайцев В. Б., Климонский С. О. Изменение микроструктуры и оптических свойств допированного натрий-кальциевого силикатного стекла в процессе вторичной термообработки	11	19
Барковский Н. В. Методы идентификации Bi (V) и необычных валентных форм кислорода в BaBiO ₃ и сверхпроводящих оксидах системы K – Ba – Bi – O	8	16
Вячеславов А. В., Цепкова В. В., Титова А. Д., Рыбин Д. С., Ермолаева Т. Н. Разработка методики анализа вольфрамосодержащего шлама методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	3	20
Гайдук О. В. Спектрофотометрическое определение йодата в йодидах щелочных металлов	4	17
Гашевская А. С., Дорожкин Е. В., Короткова Е. И., Пашковская Э. А., Воронова О. А., Плотноков Е. В., Дёрина К. В., Липских О. И. Вольтамперометрический способ определения глутатиона на золотоуглеродсодержащем электроде	1, Ч. I	28
Данчук А. И., Грунова Ю. В., Габидулина М. К., Доронин С. Ю. Определение Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II) и Fe (III) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и предварительным концентрированием нановолокнами	12	14
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	9	22
Еськина В. В., Барановская В. Б., Филатова Д. Г., Осипова А. А., Карпов Ю. А. Анализ наноматериалов на основе оксида индия и оксида цинка методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра	10	5
Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях	6	24
Кацков Д. А. Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией	1, Ч. I	5
Конопелько Л. А., Кадис Р. Л., Кустиков Ю. А. Переопределение моля и неопределенность аналитических измерений	2	5
Коркина Д. А., Делятинчук Н. Н., Гринштейн И. Л. Прямое высокочувствительное определение элементов в бензине, керосине и растворах минеральных масел методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	7	7
Кузнецова А. С., Мочалов Г. М., Суворов С. С. Контроль состава и утилизация фторсодержащих газовых смесей для эксимерных лазеров	11	26
Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И. Модифицированные твердоконтактные сенсоры для определения цефуроксима и цефалексина в лекарственных средствах и ротовой жидкости	9	5
Кулиев К. А., Вердизаде Н. А. Спектрофотометрическое определение тяжелых металлов в почвах	5	18
Куликова И. М., Набелкин О. А. Определение легких элементов C, N, O в различных минералах и синтетических соединениях методом рентгенофлуоресцентного микроанализа	3	5
Куликова И. М., Набелкин О. А., Лаврентьев Ю. Г., Иванов В. А. Особенности рентгенофлуоресцентного микроанализа азотсодержащих соединений	11	5
Линь К. Н., Дуванова О. В., Никитина С. Ю., Зяблов А. Н. Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола	4	11
Морев А. А., Виноградова О. В. Определение макро- и микроэлементов в молочных, мясных, рыбных продуктах питания методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	3	14
Мубаракбаева Л. Р., Будников Г. К. Определение δ-гексадеканола в α-олефинсульфонатах натрия и жидких моющих средствах методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии	7	16
Николаева И. В., Кравченко А. А., Палесский С. В., Нечепуренко С. Ф., Семенова Д. В. Элементный анализ растительных стандартных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	6	11
Палесский С. В., Николаева И. В. Градуировочные стандартные образцы для многоэлементного анализа силикатных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным проботбором	10	12
Рудик И. С., Катасонова О. Н., Мохоидова О. Б., Марютина Т. А., Спиваков Б. Я., Илюхин И. В. Разделение Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) методом многоступенчатой экстракции из хлоридных растворов с применением азотсодержащих экстрагентов	4	5
Саунина И. В., Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р. Атомно-абсорбционное определение Hg (II), Cd (II) и As (III) в природных и сточных водах после предварительного группового концентрирования	2	12

Сеничев В. Ю., Погорельцев Э. В. Прогнозирование содержания NCO-групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных диолов с неустановленной молекулярной массой	12	20
Терентьев А. Г., Дудкин А. В., Морозик Ю. И. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов	8	8
Турусова Е. В., Лышников А. Н., Насакин О. Е., Андреева Е. В. Образование ионных ассоциатов с пирогаллоловыми комплексами сурьмы (III) и их применение для ее спектрофотометрического определения	9	15
Федорова Е. С., Стекольников Е. А., Шпигун О. А., Родин И. А., Ставрианиди А. Н. Стандартизация экстрактов корней <i>P. ginseng</i> и <i>P. quinquefolius</i> методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии	1, Ч. I	18
Хамдеев М. И., Ерин Е. А. Параметры плазмы в атомно-эмиссионном спектральном анализе фосфатных концентратов продуктов деления	2	17
Черникова И. И., Тюмнева К. В., Бакалдина Т. В., Ермолаева Т. Н. Совершенствование пробоподготовки при анализе ферросплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	5	11
Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований	12	5

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Абросимова Г. Е., Волков Н. А., Аронин А. С. Восстановление структуры аморфных и частично кристаллических сплавов с помощью криотермоциклирования	11	37
Андреев П. В., Сметанина К. Е., Ланцев Е. А. Рентгеновское исследование фазового состава мелкозернистых керамических материалов на основе карбида вольфрама	8	37
Андронов И. Н., Савич В. Л. Исследование деформированного состояния стальных пластин малой толщины с использованием коэрцитиметрического метода	3	31
Атлуханова Л. Б., Козлов Г. В., Долбин И. В. Оценка структурного состояния углеродных нанотрубок в полимерной матрице наноккомпозитов	9	42
Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов	9	35
Галкин М. Л. Влияние экспонирования тест-пластин на погрешность определения коррозионного воздействия охлаждающей жидкости	10	29
Гончар А. В., Ключников В. А., Мишакин В. В. Влияние пластического деформирования и последующей термообработки на акустические и электромагнитные свойства стали 12X18H10T	2	23
Грибков В. А., Боровицкая И. В., Демин А. С., Масляев С. А., Морозов Е. В., Пименов В. Н., Бондаренко Г. Г., Гайдар А. И. Исследование повреждаемости материалов с использованием установки типа плазменный фокус «Вихрь»	8	29
Кадошников В. И., Куликова Е. В., Андросенко М. В., Дема Р. Р., Нефедьев С. П., Латыпов О. Р., Романенко Е. Ф. Исследование структуры покрытия сталемедной проволоки, полученного методом «намораживания»	7	36
Ковалева К. И., Горшков В. В., Герасимов Д. С., Михалева М. Г., Втюрина Д. Н., Политенкова Г. Г., Никольский С. Н., Стовбун С. В. Метод физико-химического модифицирования древесной целлюлозы на основе способа холодного облагораживания	2	33
Ковальский Б. И., Верещагин В. И., Шрам В. Г., Безбородов Ю. Н., Сокольников А. Н. Контроль процессов старения моторных масел по изменению их оптических свойств	11	41
Колянова А. С., Яльцев В. Н. Функция взаимных разориентировок для кристаллов кубической сингонии	5	28
Косарина Е. И., Михайлова Н. А., Крупнина О. А., Демидов А. А. Радиографический контроль сварных соединений в системах ГОСТ и ISO	6	37
Красавин В. В., Красавин А. В. Исследование упругих свойств монокристаллов гексагональных металлов	9	29
Куркин А. С. Исследование кинетики фазовых превращений легированной стали методами математического моделирования	12	25
Лебедева Н. В., Маркова Ю. М., Зиза А. И., Анисимов Д. М. Исследование микроструктуры сталей мартенсито-бейнитного класса и никелевых сплавов при моделировании режимов термообработки дилатометрическим методом	6	30
Мурашов В. В., Алексашин В. М., Мишуrow К. С. Определение степени полимеризации матрицы полимерного композиционного материала ультразвуковым методом	4	33
Небогов С. М., Евсюков С. А., Свидинович С. Н., Мальцев В. В., Собранин А. А. Исследование физико-механических свойств труб из стали 08X18H10T после волочения под воздействием ультразвука	5	33
Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С. Выявление дефектов сплошности в образцах из алюминия магнитомпульсным методом	4	28
Потрахов Н. Н., Бессонов В. Б., Ободовский А. В., Грязнов А. Ю., Клонов В. В., Мазуров А. И. Установки для рентгеновского контроля (обзор)	10	35
Сандомирский С. Г. Исследование параметров частных петель магнитного гистерезиса сталей	1, Ч. I	35
Сандомирский С. Г. Контроль температуры отпуска среднеуглеродистых сталей по параметрам предельной петли магнитного гистерезиса	12	38
Сафонов В. В., Сапожников С. В., Морозова Д. А., Зайцев Е. В. Исследование углеродных электропроводящих текстильных материалов, полученных методом электрофоретического осаждения оксида графена	12	33
Семенов В. В., Асцатуров Ю. Г., Ханжонков Ю. Б. Определение уровня запыленности на печатных платах радиоэлектронной аппаратуры оптико-электронным методом	2	38
Сиротинкин В. П., Буш А. А., Спицын А. И., Сегалла А. Г. Применение профилового анализа дифракционных пиков для определения фазовых соотношений в системе $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ вблизи морфотропной границы	4	22

Скорняков Л. Г., Дёмин А. В., Денисова О. В. Методики обработки результатов измерения спектров интенсивности источников излучения спектрофотометра СФ-56	3	36
Скупов А. А., Щербаков А. В., Сбитнева С. В., Лукина Е. А. Исследование влияния термической обработки на структуру и механические свойства сварных соединений алюминий-литиевых сплавов В-1461 и В-1469	7	28
Степаненко А. В. Исследование анизотропии свойств поликристалла на основе текстурных данных	9	46
Труханович Т. Ю., Лунькова М. Х., Паутова Н. Н. Исследование гранулометрического состава и содержания железа в смазке для сухого волочения проволоки в процессе ее эксплуатации	3	26
Тюменцев В. А., Фазлитдинова А. Г. Исследование структуры волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии.	11	31
Чередов В. Н., Петраков А. П. Определение ориентации внутренних линейных дефектов в изотропных оптических кристаллах.	2	29

Обмен опытом

Борисенко В. В., Захаров В. А., Захаров К. В. Контроль тонкостенных экранов эпитаксиальных установок вихревым методом	6	42
Косьянов П. М. Исследование калий-натриевых и кальций-натриевых полевых шпатов рентгеновскими методами.	10	43
Лупачев А. В., Павлюк С. К. Определение электродных потенциалов на локальных поверхностях металлов и сварных соединений	8	43
Магин Д. Ю., Хлыбов А. А. Влияние структуры и свойств стали 30ХГСА на формообразование заготовок круглой формы методом пластического изгиба.	1, Ч. I	45
Машкинов Л. Б. Измерение количества тепла на диатермическом калориметре сжигания без предварительного нагрева калориметрического сосуда	4	40

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Андронов И. Н., Чурилина И. В., Крючков С. В., Богданов Н. П. Влияние предварительного термоциклирования под нагрузкой на величины деформаций, обусловленных эффектом памяти формы	7	55
Баутин А. А. Мониторинг элементов авиационных конструкций по данным тензометрии	1, Ч. I	57
Баутин А. А., Свирский Ю. А., Панков А. В. Мониторинг состояния конструкции с помощью анализа кинетики местного напряженно-деформированного состояния	2	42
Большаков А. М., Бурнашев А. В., Ефимов В. М. Мониторинг ударной вязкости материала магистрального газопровода, длительно эксплуатирующегося в условиях Севера.	6	64
Ботвина Л. Р., Шувалов А. Н., Тютин М. Р., Петерсен Т. Б., Левин В. П., Федоров М. В. Влияние размера образца на механические и акустические характеристики бетона	10	55
Бутусова Е. Н., Мишакин В. В. Исследование коррозионного растрескивания под напряжением малоуглеродистых низколегированных сталей вихревым методом	3	52
Васильев И. Е., Матвиенко Ю. Г., Панков А. В., Калинин А. Г. Применение методики ранней диагностики повреждений при исследовании авиационной панели.	6	53
Гаденин М. М. Расчетно-экспериментальная оценка роли соотношения частот в изменении долговечности при двухчастотных режимах деформирования.	1, Ч. I	64
Гладштейн В. И., Любимов А. А. Оценка ресурса высокотемпературных элементов роторов турбин путем моделирования уменьшения сплошности металла	9	52
Голубев Д. С., Быгин Н. В., Будаева В. В., Скиба Е. А. Методика испытаний на растяжение гидратированных гель-пленок бактериальной целлюлозы.	10	64
Голубовский Е. Р., Волков М. Е., Эммаусский Н. М. Метод определения границ стадии устойчивого роста трещины усталости и параметров уравнения Париса.	9	66
Григорьев А. В., Лепов В. В. Оценка надежности металлоконструкций из стали 09Г2С, эксплуатируемых в условиях Севера и Арктики.	8	53
Гринь Е. А., Перевезенцева Т. В., Саркисян В. А. Трещиностойкость паропроводных центробежно-литых труб из стали 15Х1М1Ф	4	42
Иванов А. М., Коваленко Н. Д. Ударная вязкость и механизм разрушения упрочненной стали при низкой температуре	12	51
Кашин О. А., Круковский К. В., Бобров Д. И., Лотков А. И. Установка для определения усталостной долговечности внутрисосудистых стентов	11	62
Кирилин С. Г., Семенычев В. В. Модернизация установки «ИМАШ 20-78» путем применения компьютерной системы управления испытаниями и обработки полученных результатов	3	59
Колмаков А. Г., Калашников И. Е., Болотова Л. К., Подымова Н. Б., Быков П. А., Катин И. В., Кобелева Л. И. Исследование свойств композиционных материалов на основе антифрикционного сплава В83	5	38
Лепихин А. М., Москвичев В. В., Буров А. Е., Анискович Е. В., Черняев А. П., Халиманович В. И. Экспериментальные исследования прочности и ресурса металлокомпозитных баков высокого давления.	1, Ч. I	49
Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Чернов Д. В. Исследование кинетики разрушения однонаправленного ламината с применением акустической эмиссии и видеорегистрации	11	45
Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Абусаиф Н., Стасенко Н. А. Оценка упругой податливости твердомера при кинетическом индентировании материалов.	4	57
Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Волков П. В., Волоховский В. Ю., Воронцов А. Н., Гончаров В. В. Влияние нагрева и термоциклирования на механические свойства канатной проволоки из углеродистой стали	12	58
Махутов Н. А. Обобщенные закономерности повреждаемости и сплошности при оценках долговечности в условиях переменности режимов нагружения	9	61
Махутов Н. А., Большаков А. М., Захарова М. И. Анализ риска аварий объектов нефтегазовой отрасли в арктических климатических условиях	2	48

Махутов Н. А., Гаденин М. М. Унификация методов расчетов и испытаний на прочность, ресурс и трещиностойкость	10	47
Махутов Н. А., Зацаринный В. В. Исследование эффектов концентрации и вариации механических свойств	8	47
Махутов Н. А., Макаренко И. В., Макаренко Л. В. Анализ кинетики и направленности упругопластического деформирования и разрушения	6	47
Мовенко Д. А., Морозова Л. В., Шуртаков С. В. Исследование характера и причин разрушения карданного вала винтового двигателя	12	43
Нестеренко Г. И., Кулемин А. В., Ким А. С., Басов В. Н., Нестеренко Б. Г. Сравнительное исследование характеристик современных алюминиевых сплавов	7	50
Петухов А. Н., Киселев Ф. Д. Влияние концентраторов напряжений на конструктивную прочность литых турбинных лопаток авиационных двигателей	5	52
Петухов А. Н., Киселев Ф. Д. Диагностика эксплуатационных разрушений турбинных лопаток авиационных двигателей	3	41
Смирнова Л. Л., Зинин А. В. Структурные особенности накопления повреждений при комбинированном циклическом нагружении	5	46
Сукнёв С. В. Применение нелокальных критериев для описания разрушения квазихрупкого материала с отверстием при сжатии	4	50
Сулимина Я. В., Яковлев Н. О., Ерасов В. С., Ампилогов А. Ю., Поляков А. Н., Автаев В. В., Смагин Е. И., Циглик О. И. Современные методики испытаний металлических материалов на смятие	7	41
Шашкова Л. В., Манаков Н. А., Козик Е. С., Свиденко Е. В. Влияние диффузионно-подвижного и связанного водорода на водородную хрупкость стали	8	59
Якупов Н. М., Галимов Н. К., Якупов С. Н. Методика исследования неплоских пленок и мембран сложной структуры	2	55

Обмен опытом

Буяновский И. А., Самусенко В. Д., Щербаков Ю. И. Модернизация узла трения машины КТ-2 для оценки антифрикционных характеристик тонких покрытий при трении в режиме граничной смазки	12	65
Пашин Е. Л., Орлов А. В. Испытательная система контроля разрывных характеристик волокон и нитей при скоростном растяжении	2	60

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бекарева Н. Д., Щеколдин В. Ю. О проблеме значимости факторов моделей дисперсионного анализа	1, Ч. I	78
Гадолина И. В., Лисаченко Н. Г., Свирский Ю. А., Дубин Д. А. Выбор частоты дискретизации и оптимальный способ цифровой обработки сигналов в задачах рассмотрения случайного процесса нагружения для оценки долговечности	7	64
Ермаков С. М., Семенчиков Д. Н. О методах оптимизации в задачах планирования эксперимента	1, Ч. I	72
Орлов А. И. (к 70-летию со дня рождения)	5	обл.
Орлов А. И. Метод статистических испытаний в прикладной статистике	5	67
Орлов А. И. Статистика нечисловых данных за сорок лет (обзор)	11	69
Сидельников Ю. В., Ряпухин А. В. Перспективы исследования в области повышения эффективности совещаний	5	80
Скибицкий Н. В. Решение задачи аналитического описания статических характеристик в условиях интервальной неопределенности	3	64
Толчеев В. О. Проведение и анализ результатов экспертного опроса	7	73
Филаретов Г. Ф., Червова А. А. Последовательный алгоритм обнаружения момента изменения дисперсии временного ряда	3	75

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Milton M., Donnellan A. "The SI — fundamentally better". World Metrology Day — 20 th May 2019. Message from the BIPM and BIML Directors	6	69
Варкентин Н. Я., Караваева О. А. Влияние инструментальных параметров рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра на метрологические характеристики измерений	2	65
Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Кузьмичева О. В. Применение риск-ориентированного мышления в испытательных лабораториях	8	70
Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Хунузиди Е. И. Вопросы организации внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний в испытательной лаборатории	4	64
Дюмаева И. В., Мошкова М. В. Лабораторные информационные системы — путь к упрощению процедуры аккредитации	10	70
Иванов А. Д., Минаев В. Л., Вишняков Г. Н. Неразрушающий контроль изделий, изготовленных с использованием аддитивного производства, оптическими методами	10	76
Медведевских М. Ю., Сергеева А. С., Крашенинина М. П., Шохина О. С. Государственная первичная референтная методика измерений массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье	6	70
О пересмотре Международной системы единиц (SI)	8	67
Юновидов Д. В., Соколов В. В., Бахвалов А. С. Алгоритмы классификации для контроля качества промышленно производимых минеральных удобрений	2	73

МНОГОКАНАЛЬНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС

Бабенков Д. Е., Отмахов В. И., Петрова Е. В., Повесьма Ю. А., Салосина Ю. Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа	1, Ч. II	77
Бабин С. А., Селонин Д. О., Лабузов В. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000	1, Ч. II	96
Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабузов В. А. Высокоскоростной спектральный пирометр на основе спектрометра «Колибри-2»	1, Ч. II	122
Ващенко П. В., Лабузов В. А., Гаранин В. Г., Борисов А. В. Расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счет использования линий с самопоглощением	1, Ч. II	112
Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В., Семёнов З. В., Панкратов С. В., Ващенко П. В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом»	1, Ч. II	103
Гусельникова Т. Я., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей	1, Ч. II	50
Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Шафар О. Ю. Определение гафния в циркониевых материалах	1, Ч. II	56
Заксас Н. П., Верякин А. Ф. Двухструйная дуговая плазма: матричные влияния и способы их подавления	1, Ч. II	139
Зарубин И. А., Лабузов В. А., Бабин С. А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов	1, Ч. II	117
Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии	1, Ч. II	5
Куропятник И. Н. Стабильность результатов определения элементного состава сталей во времени при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт»	1, Ч. II	135
Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д. Подготовка специалистов в области спектрального анализа в физико-технологическом институте УрФУ	1, Ч. II	126
Лисиенко М. Д., Климова Н. А. Опыт применения комплексов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС в аккредитованной лаборатории	1, Ч. II	33
Отмахов В. И., Рабцевич Е. С., Петрова Е. В., Шилова И. В., Шелег Е. С., Бабенков Д. Е. Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров	1, Ч. II	60
Отмахов В. И., Саркисов Ю. С., Павлова А. Н., Обухова А. В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека	1, Ч. II	73
Пелипасов О. В., Лохтин Р. А., Лабузов В. А., Пелевина Н. Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы	1, Ч. II	82
Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы	1, Ч. II	91
Пупышев А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе	1, Ч. II	15
Савинов С. С., Анисимов А. А., Зверьков Н. А., Разживин А. В., Дробышев А. И. Определение элементов в слюне человека методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием МАЭС	1, Ч. II	67
Студенок В. В., Кремлева О. Н. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения количественного анализа	1, Ч. II	130
Черевко А. С., Морозова А. А. К вопросу о нарушении локального термодинамического равновесия в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазмотрона	1, Ч. II	145
Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С., Каменский Н. Г., Поярель А. А., Айбеков К. Д. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана	1, Ч. II	38
Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С., Пахорукова О. М., Кошелева О. Н., Каменский Н. Г. О возможности анализа растворов и водных аэрозолей с использованием комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС	1, Ч. II	86
Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Пахорукова О. М., Кошелева О. Н., Турмагамбетов Т. С., Каменская Э. Н., Каменский Н. Г., Дзюба А. А. Эмиссионное определение фтора с использованием комплекса «Гранд-Поток» с введением пробы в дуговой разряд способом просыпки – вдувания	1, Ч. II	45

К 10-ЛЕТИЮ «НИИ ТРАНСНЕФТЬ»

Фридлянд Я. М., Махутов Н. А. Развитие комплексных лабораторных исследований и натурных испытаний магистральных нефтепроводов	8	5
---	---	---

ЮБИЛЕЙ

Титова Т. И. 140 лет на службе качества	8	79
---	---	----

Авторский указатель за 2019 г.

D

Donnellan A. 6(69)
 Drozdov A. A. 6(5)
 Dzhenloda R. Kh. 6(5)

E

Ermolin M. S. 5(5)
 Fedotov P. S. 6(5)

F

Fedyunina N. N. 5(5)

K

Karandashev V. K. 6(5)

M

Milton M. 6(69)

A

Абросимова Г. Е. 11(37)
 Абусаиф Н. 4(57)
 Автаев В. В. 7(41)
 Айбеков К. Д. 1, Ч. II(38)
 Александрович М. Д. 12(43)
 Алексакин В. М. 4(33)
 Алиева Ф. С. 10(23)
 Аликина Е. Н. 7(22)
 Амосова А. А. 12(5)
 Ампилогов А. Ю. 7(41)
 Андреев М. Н. 11(19)
 Андреев П. В. 8(37)
 Андреева Е. В. 9(15)
 Андронов И. Н. 3(31), 7(55)
 Андросенко М. В. 7(36)
 Анисимов А. А. 1, Ч. II(67)
 Анисимов Д. М. 6(30)
 Анискович Е. В. 1, Ч. I(49)
 Аронин А. С. 11(37)
 Асцатуров Ю. Г. 2(38)
 Атлуханова Л. Б. 9(42)
 Афонин Н. Н. 9(35)

B

Бабенков Д. Е. 1, Ч. II(60, 77)
 Бабин С. А. 1, Ч. II(96, 117)
 Бакалдина Т. В. 5(11)
 Барановская В. Б. 1, Ч. II(5), 10(5)
 Барковский Н. В. 8(16)
 Басов В. Н. 7(50)
 Баутин А. А. 1, Ч. I(57), 2(42)
 Бахвалов А. С. 2(73)
 Бахманова Ф. Н. 10(23)
 Безбородов Ю. Н. 11(41)

Бекарева Н. Д. 1, Ч. I(78)
 Бессонов В. Б. 10(35)
 Бобров Д. И. 11(62)
 Богданов Н. П. 7(55)
 Болдова С. С. 1, Ч. II(122)
 Болотова Л. К. 5(38)
 Большаков А. М. 2(48), 6(64)
 Бондаренко Г. Г. 8(29)
 Борисенко В. В. 6(42)
 Борисов А. В. 1, Ч. II(112)
 Боровицкая И. В. 8(29)
 Ботвина Л. Р. 10(55)
 Будаева В. В. 10(64)
 Будко Е. В. 9(22)
 Будников Г. К. 7(16)
 Бурашев А. В. 6(64)
 Буров А. Е. 1, Ч. I(49)
 Бутусова Е. Н. 3(52)
 Бухбиндер Г. Л. 6(24)
 Буш А. А. 4(22)
 Буяновский И. А. 12(65)
 Быков П. А. 5(38)
 Бычин Н. В. 10(64)

B

Варкентин Н. Я. 2(65)
 Василенко Л. И. 1, Ч. II(38, 45, 86)
 Васильев И. Е. 6(53), 11(45)
 Ващенко П. В. 1, Ч. II(103, 112, 122)
 Вердизаде Н. А. 5(18)
 Верещагин В. И. 11(41)
 Веряскин А. Ф. 1, Ч. II(139)
 Викторович Ш. С. 12(43)
 Виноградова О. В. 3(14)
 Вишняков Г. Н. 10(76)
 Владимировна М. Л. 12(43)
 Волков М. Е. 9(66)
 Волков Н. А. 11(37)
 Волков П. В. 12(58)
 Волоховский В. Ю. 12(58)
 Воронова О. А. 1, Ч. I(28)
 Воронцов А. Н. 12(58)
 Втюрина Д. Н. 2(33)
 Вячеславов А. В. 3(20)

G

Габидулина М. К. 12(14)
 Гаденин М. М. 1, Ч. I(64), 10(47)
 Гадолина И. В. 7(64)
 Гайдар А. И. 8(29)
 Гайдук О. В. 4(17)
 Галимов Н. К. 2(55)
 Галкин М. Л. 10(29)
 Гаранин В. Г. 1, Ч. II(103, 112)

Гашевская А. С. 1, Ч. I(28)
 Герасимов Д. С. 2(33)
 Гладштейн В. И. 9(52)
 Голубев Д. С. 10(64)
 Голубовский Е. Р. 9(66)
 Гончар А. В. 2(23)
 Гончаров В. В. 12(58)
 Горшков В. В. 2(33)
 Грибанов Е. Н. 2(12)
 Грибков В. А. 8(29)
 Григорьев А. В. 8(53)
 Гринштейн И. Л. 7(7)
 Гринь Е. А. 4(42)
 Грунова Ю. В. 12(14)
 Грязнов А. Ю. 10(35)
 Гусарова С. Н. 4(64)
 Гусарова С. Н. 8(70)
 Гусельникова Т. Я. 1, Ч. II(50)

D

Данчук А. И. 12(14)
 Делятинчук Н. Н. 7(7)
 Дема Р. Р. 7(36)
 Демидов А. А. 6(37)
 Дёмин А. В. 3(36)
 Демин А. С. 8(29)
 Денисова О. В. 3(36)
 Дёрина К. В. 1, Ч. I(28)
 Дзюба А. А. 1, Ч. II(45)
 Долбин И. В. 9(42)
 Домбровская М. А. 1, Ч. II(56, 126)
 Дорожко Е. В. 1, Ч. I(28)
 Доронин С. Ю. 12(14)
 Дорошевич Е. С. 4(28)
 Дробышев А. И. 1, Ч. II(67)
 Дроздов А. А. 11(19)
 Дубасова А. Е. 9(5)
 Дубин Д. А. 7(64)
 Дуванова О. В. 4(11)
 Дудкин А. В. 8(8)
 Дюмаева И. В. 10(70)

E

Евсюков С. А. 5(33)
 Ельцова Н. О. 9(22)
 Ерасов В. С. 7(41)
 Ерин Е. А. 2(17)
 Ермаков С. М. 1, Ч. I(72)
 Ермолаева Т. Н. 3(20), 5(11)
 Ерохина Ю. М. 4(64), 8(70)
 Еськина В. В. 10(5)
 Ефимов В. М. 6(64)

З

Зайцев В. Б.	11(19)
Зайцев Е. В.	12(33)
Заксас Н. П.	1, Ч. II(139)
Зарубин И. А.	1, Ч. II(117)
Захаров В. А.	6(42)
Захаров К. В.	6(42)
Захарова М. И.	2(48)
Зацаринный В. В.	8(47)
Зверьков Н. А.	1, Ч. II(67)
Зиза А. И.	6(30)
Зинин А. В.	5(46)
Зяблов А. Н.	4(11)

И

Иванов А. Д.	10(76)
Иванов А. М.	12(51)
Иванов В. А.	11(5)
Илюхин И. В.	4(5)

К

Кадис Р. Л.	2(5)
Кадошников В. И.	7(36)
Калашников И. Е.	5(38)
Калинин А. Г.	6(53)
Каменская Э. Н.	1, Ч. II(38, 45, 86)
Каменский Н. Г.	1, Ч. II(38, 45, 86)
Караваева О. А.	2(65)
Каримова Т. А.	6(24)
Карпов Ю. А.	1, Ч. II(5), 10(5)
Катасонова О. Н.	4(5)
Катин И. В.	5(38)
Кацков Д. А.	1, Ч. I(5)
Кашин О. А.	11(62)
Ким А. С.	7(50)
Кирилин С. Г.	3(59)
Киселев Ф. Д.	3(41), 5(52)
Климова Н. А.	1, Ч. II(33)
Климонский С. О.	11(19)
Клонов В. В.	10(35)
Клюшников В. А.	2(23)
Кобелева Л. И.	5(38)
Ковалева К. И.	2(33)
Коваленко Н. Д.	12(51)
Ковальский Б. И.	11(41)
Козик Е. С.	8(59)
Козлов Г. В.	9(42)
Козлов М. И.	11(19)
Колмаков А. Г.	5(38)
Колянова А. С.	5(28)
Конопелько Л. А.	2(5)
Коркина Д. А.	7(7)
Короткова Е. И.	1, Ч. I(28)
Косарина Е. И.	6(37)
Косьянов П. М.	10(43)

Кошелева О. Н.	1, Ч. II(45, 86)
Кравченко А. А.	6(11)
Красавин А. В.	9(29)
Красавин В. В.	9(29)
Крашенинина М. П.	6(70)
Кремлева О. Н.	1, Ч. II(130)
Круковский К. В.	11(62)
Крупнина О. А.	6(37)
Крючков С. В.	7(55)
Кубрина Е. Д.	1, Ч. II(126)
Кузнецова А. С.	11(26)
Кузьмичева О. В.	8(70)
Кулапина Е. Г.	9(5)
Кулапина О. И.	9(5)
Кулемин А. В.	7(50)
Кулиев К. А.	5(18)
Куликова Е. В.	7(36)
Куликова И. М.	3(5), 11(5)
Куркин А. С.	12(25)
Куропятник И. Н.	1, Ч. II(135)
Кустиков Ю. А.	2(5)

Л

Лабусов В. А.	1, Ч. II(82, 96, 112, 117, 122)
Лаврентьев Ю. Г.	11(5)
Ланцев Е. А.	8(37)
Латыпов О. Р.	7(36)
Лебедева Н. В.	6(30)
Левин В. П.	10(55)
Лепихин А. М.	1, Ч. I(49)
Лепов В. В.	8(53)
Линь К. Н.	4(11)
Липских О. И.	1, Ч. I(28)
Лисаченко Н. Г.	7(64)
Лисиенко Д. Г.	1, Ч. II(56, 126)
Лисиенко М. Д.	1, Ч. II(33)
Логачева В. А.	9(35)
Лотков А. И.	11(62)
Лохтин Р. А.	1, Ч. II(82)
Лукина Е. А.	7(28)
Лунькова М. Х.	3(26)
Лупачев А. В.	8(43)
Лышиков А. Н.	9(15)
Любимов А. А.	9(52)

М

Магин Д. Ю.	1, Ч. I(45)
Мазуров А. И.	10(35)
Макаренко И. В.	6(47)
Макаренко Л. В.	6(47)
Мальцев В. В.	5(33)
Мамедова Ф. О.	10(23)
Мананов Н. А.	8(59)
Маркова Ю. М.	6(30)
Марченков А. Ю.	12(58)
Марченков А. Ю.	4(57)
Марютина Т. А.	4(5)

Масляев С. А.	8(29)
Матвиенко Ю. Г.	6(53), 11(45)
Матюнин В. М.	12(58)
Матюнин В. М.	4(57)
Махутов Н. А.	2(48), 6(47), 8(5, 47), 9(61), 10(47)
Машкинов Л. Б.	4(40)
Медведевских М. Ю.	6(70)
Минаев В. Л.	10(76)
Михайлова Н. А.	6(37)
Михалева М. Г.	2(33)
Мишакин В. В.	2(23), 3(52)
Мишуков К. С.	4(33)
Морев А. А.	3(14)
Морозик Ю. И.	8(8)
Морозов Е. В.	8(29)
Морозова А. А.	1, Ч. II(145)
Морозова Д. А.	12(33)
Москвичев В. В.	1, Ч. I(49)
Моходоева О. Б.	4(5)
Мочалов Г. М.	11(26)
Мошкова М. В.	10(70)
Мубаракова Л. Р.	7(16)
Мурашов В. В.	4(33)

Н

Набелкин О. А.	3(5), 11(5)
Насакин О. Е.	9(15)
Небогов С. М.	5(33)
Неклюдов О. А.	1, Ч. II(103)
Нестеренко Б. Г.	7(50)
Нестеренко Г. И.	7(50)
Нефедьев С. П.	7(36)
Нечепуренко С. Ф.	6(11)
Никитина С. Ю.	4(11)
Николаева И. В.	6(11), 10(12)
Никольский С. Н.	2(33)

О

Ободовский А. В.	10(35)
Обухова А. В.	1, Ч. II(73)
Орлов А. В.	2(60)
Орлов А. И.	5(67), 7(5), 11(69)
Осипова А. А.	10(5)
Оскотская Э. Р.	2(12)
Отмахов В. И.	1, Ч. II(60, 73, 77)

П

Павлова А. Н.	1, Ч. II(73)
Павлюк С. К.	8(43)
Павлюченко В. В.	4(28)
Палесский С. В.	6(11), 10(12)
Панков А. В.	2(42), 6(53)
Панкратов С. В.	1, Ч. II(103)
Паутова Н. Н.	3(26)
Пахорукова О. М.	1, Ч. II(45, 86)
Пашин Е. Л.	2(60)

Пашковская Э. А. 1, Ч. I(28)
 Пелевина Н. Г. 1, Ч. II(82)
 Пелипасов О. В. 1, Ч. II(82, 91)
 Перевезенцева Т. В. 4(42)
 Петерсен Т. Б. 10(55)
 Петраков А. П. 2(29)
 Петрова Е. В. 1, Ч. II(60, 77)
 Петроченко Д. В. 1, Ч. II(103)
 Петухов А. Н. 3(41), 5(52)
 Пименов В. Н. 8(29)
 Плотников Е. В. 1, Ч. I(28)
 Повесьма Ю. А. 1, Ч. II(77)
 Погорельцев Э. В. 12(20)
 Погорельцев Э. В. 7(22)
 Подымова Н. Б. 5(38)
 Политенкова Г. Г. 2(33)
 Поляков А. Н. 7(41)
 Потрахов Н. Н. 10(35)
 Поярель А. А. 1, Ч. II(38)
 Пупышев А. А. 1, Ч. II(15)
 Путьмаков А. Н. 1, Ч. II(91)

Р

Рабцевич Е. С. 1, Ч. II(60)
 Разживин А. В. 1, Ч. II(67)
 Родин И. А. 1, Ч. I(18)
 Романенко Е. Ф. 7(36)
 Рудик И. С. 4(5)
 Рыбин Д. С. 3(20)
 Ряпухин А. В. 5(80)

С

Савинов С. С. 1, Ч. II(67)
 Савич В. Л. 3(31)
 Салосина Ю. Е. 1, Ч. II(77)
 Самусенко В. Д. 12(65)
 Сандомирский С. Г. 1, Ч. I(35), 12(38)
 Сапожников С. В. 12(33)
 Сапрыкин А. И. 1, Ч. II(50)
 Саркисов Ю. С. 1, Ч. II(73)
 Саркисян В. А. 4(42)
 Саунина И. В. 2(12)
 Сафонов В. В. 12(33)
 Сбитнева С. В. 7(28)
 Свиденко Е. В. 8(59)
 Свидунович С. Н. 5(33)
 Свирский Ю. А. 2(42), 7(64)
 Сегалла А. Г. 4(22)
 Селюнин Д. О. 1, Ч. II(96)
 Семенов В. В. 2(38)

Семёнов З. В. 1, Ч. II(103)
 Семенова Д. В. 6(11)
 Семенчиков Д. Н. 1, Ч. I(72)
 Семенычев В. В. 3(59)
 Сеничев В. Ю. 12(20)
 Сергеева А. С. 6(70)
 Сидельников Ю. В. 5(80)
 Сиротинкин В. П. 4(22)
 Скиба Е. А. 10(64)
 Скибицкий Н. В. 3(64)
 Скорняков Л. Г. 3(36)
 Скупов А. А. 7(28)
 Смагин Е. И. 7(41)
 Сметанина К. Е. 8(37)
 Смирнова Л. Л. 5(46)
 Собранин А. А. 5(33)
 Соколов В. В. 2(73)
 Сокольников А. Н. 11(41)
 Спиваков Б. Я. 4(5)
 Спицин А. И. 4(22)
 Ставрианиди А. Н. 1, Ч. I(18)
 Стасенко Н. А. 4(57)
 Стекольщикова Е. А. 1, Ч. I(18)
 Степаненко А. В. 9(46)
 Стовбун С. В. 2(33)
 Студенок В. В. 1, Ч. II(130)
 Суворов С. С. 11(26)
 Сукнёв С. В. 4(50)
 Сулимина Я. В. 7(41)

Т

Терентьев А. Г. 8(8)
 Титова А. Д. 3(20)
 Титова Т. И. 8(79)
 Толчеев В. О. 7(73)
 Труханович Т. Ю. 3(26)
 Турмагамбетов Т. С. 1, Ч. II(38, 45, 86)
 Турусова Е. В. 9(15)
 Тюменцев В. А. 11(31)
 Тюмнева К. В. 5(11)
 Тютин М. Р. 10(55)

Ф

Фазлитдинова А. Г. 11(31)
 Федоров М. В. 10(55)
 Федорова Е. С. 1, Ч. I(18)
 Филаретов Г. Ф. 3(75)
 Филатова Д. Г. 10(5)
 Финкельштейн А. Л. 12(5)
 Фридлянд Я. М. 8(5)

Х

Халиманович В. И. 1, Ч. I(49)
 Хамдеев М. И. 2(17)
 Ханжонков Ю. Б. 2(38)
 Хлыбов А. А. 1, Ч. I(45)
 Хунузиди Е. И. 4(64)

Ц

Цепкова В. В. 3(20)
 Цыганкова А. Р. 1, Ч. II(50)

Ч

Червова А. А. 3(75)
 Черевко А. С. 1, Ч. II(145)
 Чередов В. Н. 2(29)
 Черникова И. И. 5(11)
 Чернов Д. В. 11(45)
 Черняев А. П. 1, Ч. I(49)
 Чубаров В. М. 12(5)
 Чурилина И. В. 7(55)

Ш

Шафар О. Ю. 1, Ч. II(56)
 Шашкова Л. В. 8(59)
 Шевелев Г. А. 1, Ч. II(38, 45, 86)
 Шелег Е. С. 1, Ч. II(60)
 Шилова И. В. 1, Ч. II(60)
 Шохина О. С. 6(70)
 Шпигун О. А. 1, Ч. I(18)
 Шрам В. Г. 11(41)
 Шувалов А. Н. 10(55)

Щ

Щеколдин В. Ю. 1, Ч. I(78)
 Щербаков А. В. 7(28)
 Щербаков Ю. И. 12(65)
 Щиглик О. И. 7(41)

Э

Эммаусский Н. М. 9(66)

Ю

Юновидов Д. В. 2(73)
 Юсибов Ю. А. 10(23)

Я

Яковлев Н. О. 7(41)
 Якупов Н. М. 2(55)
 Якупов С. Н. 2(55)
 Яльцев В. Н. 5(28)