

2020 Том 86

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», 2020

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

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

Лицензия на излательскую деятельность № 065155 от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 20.09.2020 Формат $60 \times 88^{-1}/_8$. Бумага мелованная. Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина



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



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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д., Орлов С. Б.	
Модифицированные планарные сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков в биологических и лекарственных	
средах	5
Тимченко Ю. В., Беликова И. В., Смоленков А. Д., Пиро- гов А. В., Шпигун О. А. Определение 1,1-диметилгидразина в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектро-	
фотометрическим летектированием с применением минеллярного	
катализа для получения производных	14

Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г. Экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа интер- $\mathbf{24}$

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Хлыбов А. А., Рябов Д. А., Минков К. А. Контроль остаточных напряжений в образцах из стали 5ХНМ акустическим методом	30
Серебряный В. Н., Колянова А. С. Восстановление функции рас- пределения ориентировок из прямых полюсных фигур с помощью су- перпозиции нормальных распределений и произвольно определенных ячеек (сравнительный анализ)	37
Андреев П. В., Сметанина К. Е., Гудзь Д. А., Табачкова Н. Ю., Шадрина Я. С. Рентгенодифракционные исследования фазового со- става α- и псевдо-α-титановых сплавов	45
МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ:	

ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Елеонский С. И., Матвиенко Ю. Г., Писарев В. С., Чернов А. В.	
Эволюция параметров механики разрушения в окрестности отверстия	
при малоцикловой усталости по данным моделирования трещины уз-	
кими надрезами	52
Иванов Д. А., Шляпин С. Д., Вальяно Г. Е., Аккужин Н. Д., Фе- дорова Л. В. Исследование трещиностойкости и механизма разруше-	
ния сталь-алюминиевого композиционного материала	63
Альхименко А. А., Харьков А. А., Шемякинский Б. А., Шапош-	

AJ ников Н. О. Разработка методики ускоренных испытаний трубных сталей нефтяного сортамента на коррозионное растрескивание... 70



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 Штросмайера, Хорватия, Осиек

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич, профессор Университета Аделаиды, Австралия, Аделаида

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

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

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич, профессор Автономного университета Барселоны, Испания

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

НОСОВА Марина Евгеньевна, заместитель главного редактора

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

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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



2020 VOL. 86

Published since 1932

Publisher Address:

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

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

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

> Founder © TEST-ZL Publishing, LLC, 2020

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

 $\begin{array}{c} \mbox{Signed in print 20.09.2020} \\ \mbox{Format } 60 \times 88 \ ^1/_8. \\ \mbox{Paper coated.} \\ \mbox{Offset printing.} \\ \mbox{Conditional printed sheets 9.5} \end{array}$

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.



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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

for molybdenum content

Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D., Orlov S. B. Modified planar sensors for determination of some cephalosporin antibiotics in bio- logical and medicinal media	5
Timchenko Yu. V., Belikova I. V., Smolenkov A. D., Pirogov A. V., Shpigun O. A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) in water by HPLC-UV using micellar catalysis for preparation of the deri- vatives	14
Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. K., Buyanovs- kaya A. G. Rapid X-ray fluorescence analysis of intercalation compounds	

 $\mathbf{24}$

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Khlybov A. A., Ryabov D. A., Minkov K. A. Acoustic control of the re- sidual stresses in steel 5KhNM samples	30
Serebryany V. N., Kolyanova A. S. Restoration of the orientation distribution functions from direct polar figures using superposition of normal distributions and arbitrarily defined cells (comparative analysis)	37
Andreev P. V., Smetanina K. E., Gudz D. A., Tabachkova N. Yu., Shadrina Ya. S. X-ray powder diffraction analysis of the phase composi- tion of a- and near-a-titanium alloys	15

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Ivanov D. A., Shlyapin S. D., Valiano G. E., Akkuzhin N. D., Fedo-	
rova L. V. Study of the crack resistance and fracture mechanism of steel-	
aluminum composite material	63



Editorial Board:

Editor-in-chief KARPOV Yury A., Academician of RAS, Kumakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru 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 Filipop.

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

ISAEV Lev K., Doctor of Technical Sciencec, 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

KOTOUSOV Andrei G., Prof., University of Adelaide, Australia

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

KUSELMAN Ilya, Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

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

MATYUNIN Vyacheslav M., Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

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

MOROZOV Evgeny M., Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E., Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I..

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A., corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@jig:r.as.ru

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences V. B. Baranovskaya; Doctor of Technical Sciences G. I. Bebeshko; 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 Mathemtical Sciences M. N. Filippov

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

<u>Physical methods of research and monitoring</u> — Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences V. T. Bublik (Chairman of the subsection); Corresponding Member of RAS M. I. Alymov; Doctor of Physical and Mathemtical Sciences A. S. Aronin; Doctor of Physical and Mathemtical Sciences S. G. Buga; Professor, Doctor of Technical Sciences S. V. Dobatkin; Candidate of Physical and Mathemtical Sciences A. O. Rodin; Candidate of Physical and Mathemtical 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 Mathemtical 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 Mathemtical Sciences V. V. Strizhov; Professor, Doctor of Technical Sciences V. O. Tolcheev

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESMENT 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/10.26896/1028-6861-2020-86-9-5-13

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЛАНАРНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДАХ

© Елена Григорьевна Кулапина^{1*}, Ольга Ивановна Кулапина², Влада Денисовна Анкина², Сергей Борисович Орлов²

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

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

> Статья поступила 20 марта 2020 г. Поступила после доработки 8 июня 2020 г. Принята к публикации 24 июня 2020 г.

Экспрессное определение цефалоспориновых антибиотиков в биологических жидкостях необходимо для оценки физиологических и биохимических процессов, протекающих в организме. Разработаны планарные немодифицированные и модифицированные полианилином (0,3 – 1 %), наночастицами NiZnFeO и их бинарными смесями потенциометрические сенсоры различных типов на основе ассоциатов тетрадециламмония (ТДА) с комплексными соединениями серебро(I) — β-лактам, чувствительные к цефазолину (Cef), цефуроксиму (Cefur) и цефтриаксону (Ceftr). В сенсорах I типа электродно-активные компоненты (ЭАС) и модификаторы вносили в углеродсодержащие чернила, в сенсорах II типа использовали поливинилхлоридные пластифицированные немодифицированные и модифицированные мембраны на основе [Ag₂(Ceftr)₂]₂ · 2ТДА. Оценены электроаналитические и операционные характеристики немодифицированных и модифицированных планарных сенсоров в водных растворах цефазолина, цефуроксима, цефтриаксона и на фоне ротовой жидкости. Показано, что введение модификаторов в углеродсодержащие чернила сенсоров приводит к стабилизации их потенциала, увеличению угловых коэффициентов электродных функций, снижению предела обнаружения антибиотиков до 1,7 · 10⁻⁵ моль/л, уменьшению времени отклика и дрейфа потенциала. Наиболее эффективным модификатором оказались наночастицы NiZnFeO. Для сенсоров II типа электродные функции линейны в интервале концентраций 3,1 · 10⁻⁵ – 0,1 · 10⁻¹ моль/л цефтриаксона. В зависимости от содержания ЭАС в фазе мембран немодифицированных планарных сенсоров угловые коэффициенты электродных функций изменяются в пределах 25 – 27 мВ/рС и соответствуют нернстовским значениям для двузарядных ионов. Интервалы линейности электродных функций сенсоров идентичны при всех исследуемых концентрациях ЭАС; с увеличением С_{ЭАС} уменьшаются дрейф потенциала и время отклика. Разработанные планарные сенсоры использовали для определения цефалоспориновых антибиотиков в модельных водных растворах, лекарственных препаратах и ротовой жидкости.

Ключевые слова: цефазолин; цефуроксим; цефтриаксон; потенциометрический сенсор; полианилин; наночастицы; лекарственные и биологические среды.

MODIFIED PLANAR SENSORS FOR DETERMINATION OF SOME CEPHALOSPORIN ANTIBIOTICS IN BIOLOGICAL AND MEDICINAL MEDIA

© Elena G. Kulapina^{1*}, Olga I. Kulapina², Vlada D. Ankina², Sergey B. Orlov²

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

² V. I. Umumovsky Saratov State Medical University, 112 Bol'shaya Kazach'ya ul., Saratov, 410012, Russia; e-mail: olgakulapina@mail.ru; vlada.ankina@mail.ru

Received March 20, 2020. Revised June 8, 2020. Accepted June 24, 2020.

Pluripotential cephalosporin antibiotics of different generations active against Gram-negative bacteria are used when treating urinary tract infections, mild and moderate pyelonephritis, acute otitis in children,

etc. Rapid determination of cephalosporin antibiotics in the biological fluids is important to evaluate physiological and biochemical processes resulting from their metabolism in a human organism. Planar potentiometric sensors of different types - unmodified and modified with polyaniline (0.3 - 1%), NiZnFeO nanoparticles, and their binary mixes - are developed on the basis of associates of tetradecylammonium (TDA) with complex compounds silver (I) — β -lactam [Ag (I) – (β -lac)₉] which are sensitive to some cephalosporin antibiotics, i.e., cefazoline (Cef), cefuroksime (Cefur) and ceftriaksone (Ceftr). In the sensors of type I, electrode-active components (EAC) and modifiers were added to carbon-containing ink, whereas in type II sensors the polyvinylchloride plasticized unmodified and modified membranes based on $[Ag_2(Ceftr)_2]_2 \cdot 2TDA$ were used. Electroanalytic and operational characteristics of unmodified and modified planar sensors in aqueous solutions of cefazoline, cefuroxime, ceftriaxone and against the background of oral fluid were estimated. It is shown that introduction of the modifiers into sensor membranes leads to stabilization of their potential, increases angular coefficients of electrode functions, decreases the antibiotic detection limit to 1.7×10^{-5} M, reduces the response time and potential drift. Nanoparticles of NiZnFeO appeared to be the most effective modifier. For the sensors of type II linearity of electrode functions is observed in the range of ceftriaxone concentrations of $3.1 \times 10^{-5} - 0.1 \times 10^{-1}$ M. Depending on the content of the electrode active components in the membrane phase of the unmodified planar sensors, the values of the angular coefficients of the electrode functions vary within 25 - 27 mV/pCand correspond to the values of the non-static value for doubly-charged ions. The linearity intervals of sensor electrode functions are identical at all EAC concentrations under study; as Ceas increases, potential drift and response time decreases. The developed planar sensors were used for determination of cephalosporin antibiotics in model aqueous solutions, medicinal preparations and oral fluid.

Keywords: cefazoline; cefuroxime; ceftriaxone; potentiometric sensor; polyaniline; nanoparticles; medicinal and biological media.

Введение

В последнее время для анализа различных объектов все чаще используют планарные сенсоры, достоинствами которых являются низкая стоимость, простота изготовления, возможность миниатюризации и работы в режиме online. Способы изготовления мембран, углеродсодержащих чернил сенсоров, чувствительных к поверхностно-активным веществам, оптимизированы авторами работы [1], влияние типа и содержания пластификаторов на характеристики сенсоров рассмотрено в работе [2].

Сравнение планарных электродов, изготовленных с использованием двух коммерческих углеродных чернил, проведено в работе [3]. Поверхность электродов обрабатывали с помощью ультразвука и электрохимического анодирования. При обработке электродов диметилформамидом улучшались их электрохимические характеристики [4].

В настоящее время все больше внимание уделяют поискам новых модификаторов поверхности электродов. Наиболее перспективным в электрохимическом анализе является модифицирование сенсоров материалами на основе углерода, наночастиц металлов и их оксидов, которые характеризуются высокой электропроводностью, имеют широкую область поляризуемости, низкий фоновый ток, а также отличаются низкой стоимостью [5].

Электроды с трафаретной печатью, модифицированные оксидом графена и наночастицами золота, использовали для определения дофамина, аскорбиновой и мочевой кислот в моче человека [6]; модифицированные оксидом графена и наночастицами диоксида марганца — для определения коэнзима Q-10 и α-липоевой кислоты в пищевых продуктах [7]; модифицированные наночастицами золота — для определения леводопы в сыворотке крови человека [9], трестазы в образцах растений [8], гентамицина в фармацевтических препаратах [10], флуклоксациллина в плазме крови и моче человека [11].

Модифицированные твердоконтактные и планарные сенсоры на основе углеродных материалов для определения цефуроксима и цефалексина предложены авторами работ [12, 13].

На сегодняшний день актуальной проблемой является осуществление лекарственного мониторинга, который обеспечивает выбор адекватной индивидуальной дозы и схемы применения антибиотиков для повышения эффективности и безопасности лечения. Цефалоспориновые антибиотики различных поколений, обладающие широким спектром активности в отношении грамотрицательных бактерий, применяют при лечении инфекций мочевыводящих путей, пиелонефрита легкой и средней тяжести, острого отита у детей и др. [14, 15]. Эффективность лечения в значительной степени зависит от индивидуального восприятия препарата, степени накопления вещества органами и тканями, а также от времени распада антибиотика в организме. Экспрессное определение цефалоспориновых антибиотиков в биологических жидкостях необходимо для оценки физиологических и биохимических процессов организма.

В основном для определения цефалоспориновых антибиотиков в лекарственных и биологических средах используют спектрометрическические, хроматографические и вольтамперометрические методы анализа [6]. Потенциометрические сенсоры позволяют проводить экспрессное определение различных веществ, в том числе и в микрообъемах проб. В литературе описаны потенциометрические сенсоры, чувствительные к некоторым β-лактамным антибиотикам [12, 13, 16].

В последнее время все большее внимание привлекают простые, безболезненные, неинвазивные методы исследования, такие как саливадиагностика. Смешанная слюна (ротовая жидкость — ЖРП) обладает целым спектром свойств, что позволяет применять ее для исследования различных патологических состояний [17]. Существует выраженная связь между характеристиками слюны и параметрами крови [18].

Цель настоящей работы — создание немодифицированных и модифицированных планарных потенциометрических сенсоров различных типов на основе ассоциатов тетрадециламмония (TDA) с комплексными соединениями серебро (I) — β-лактам для экспрессного детектирования некоторых цефалоспориновых антибиотиков в водных и биологических средах.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реактивы. Объектами настоящего исследования служили цефалоспориновые антибиотики различных поколений: цефазолин (Cef) — кислотный антибиотик I поколения —



цефуроксим (Cefur1) — кислотный антибиотик II поколения —



цефтриаксон (Ceftr) — амфотерный антибиотик III поколения —



цефуроксим аксетил — эфир цефуроксима —



Для приготовления 0,01 М растворов антибиотиков использовали следующие препараты: «Цефазолин» производства ОАО «Биосинтез» (г. Пенза); «Цефурус» (ОАО «Синтез», г. Курган); «Цефуроксим» (ОАО «Красфарма», г. Красноярск); «Цефурабол» (ООО «АБОЛмед», г. Новосибирск); «Цефтриаксон» (Vertex Exports, Индия и ОАО «Биосинтез», г. Москва) — в виде порошков по 1,0 г во флаконах и «Цефуроксим аксетил» — в форме суспензии «Зиннат» (Glaxo Operations UK, Ltd, Великобритания).

Навески препаратов растворяли в дистиллированной воде; рабочие растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л получали последовательным разбавлением исходных растворов.

В качестве электродно-активных соединений (ЭАС) использовали ионные ассоциаты тетрадециламмония с комплексными соединениями Ag (I) – β -lac. 0,01 M раствор бромида тетрадециламмония (Sigma Aldrich) готовили растворением 0,0329 г вещества в 5 мл хлороформа (в делительной воронке). Растворы нитрата серебра (0,01 M) и хлорида натрия (0,1 M) готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде.

Модификаторами служили коммерческие препараты: полианилин (эмеральдин) (ПАНи)



наночастицы NiZnFeO (d = 50, Sigma-Aldrich) и бинарные смеси ПАНи с наночастицами в соотношении 1:1.

Синтез ЭАС — $[Ag(\beta-lac)_2]TДА$ — осуществляли в два этапа: 1) 5 мл 0,02 М водного раствора цефтриаксона (цефазолина, цефуроксима) помещали в коническую колбу, добавляли 5 мл 0,01 М раствора нитрата серебра и 1 – 2 капли NaOH для создания щелочной среды (pH \approx 8), смесь тщательно перемешивали; 2) в делительную воронку помещали 5 мл водного раствора комплексного соединения серебро (I) — антибиотик и 5 мл 0,01 М раствора ТДА в хлороформе, полученную смесь встряхивали в течение двух часов, затем хлороформный слой отделяли от водной



Рис. 1. Конструкция сенсора, изготовленного методом трафаретной печати: 1 — полимерная подложка; 2 — изоляционный слой; 3 — рабочая область; 4 — углеродсодержащие чернила с ЭАС; 5 — токоотвод

Fig. 1. Design of screen-printed sensor: 1 — polymer substrate; 2 — insulating layer; 3 — working area; 4 — carbon-containing ink with EAC; 5 — electrical lead-out

фазы в предварительно взвешенный бюкс и оставляли под тягой до полного испарения хлороформа.

Синтез ЭАС с использованием цефтриаксона осуществляли по реакции

$$2T \square A^+ + Ag_2 (Ceftr)_2^{2-} = [Ag_2 (Ceftr)_2^{2-}] \cdot 2T \square A^+.$$

Мембраны сенсоров содержали в качестве инертной матрицы поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 (чда), растворитель-пластификатор — дибутилфталат (ДБФ) и электродноактивное соединение ($C_{\rm PAC} = 1 - 3$ %). В модифицированных мембранах соотношение модификатор: ЭАС = 1:1.

Углеродсодержащие чернила готовили, помещая в стеклянные бюксы 0,3627 г ДБФ, 0,6166 г порошка углерода и 0,0399 г ЭАС. Бюкс помещали на магнитную мешалку, при небольшом нагревании добавляли 2 мл растворителя (смесь ацетона и циклогексанона в соотношении 1:1) и постепенно — навеску ПВХ массой 1,0156 г. Смесь перемешивали до гомогенного состояния. Оптимальное соотношение компонентов углеродсодержащих чернил: 30 – 32 % углерода, 16 – 18 % ПВХ, 48 – 50 % пластификатора, 2 – 5 % ЭАС [13].

В работе исследовали как немодифицированные планарные сенсоры (ЭАС вносили в углеродсодержащие чернила, $C_{\text{ЭАС}} = 2 \%$), так и модифицированные сенсоры I типа (в углеродсодержащие чернила вносили ЭАС и модификаторы полианилин (0,3 – 1,0 %), наночастицы NiZnFeO и бинарные смеси полианилина и наночастиц и II типа (на углеродсодержащие чернила наносили ПВХ-мембраны, содержащие 1 – 3 % ЭАС и модификаторы.

Размер сенсоров различных типов составлял 30×12 мм (рис. 1). В качестве подложек использовали ПВХ, полиэфирное волокно, акриловый пластик.

Подготовка сенсоров к работе. Сенсоры перед началом работы кондиционировали в течение суток в $1\cdot 10^{\text{--3}}\,M$ растворах соответствующих антибиотиков.

Измерения ЭДС проводили с использованием элементов с переносом типа:

Ag, AgCl/KCl_{нас}//исследуемый раствор/углеродсодержащие чернила;

Ag, AgCl/KCl_{нас}//исследуемый раствор/мембрана/модификатор/углеродсодержащие чернила.

Контакт между полуэлементами осуществляли с помощью солевого мостика, заполненного насыщенным раствором хлорида калия; электрод сравнения — хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Значение ЭДС цепи измеряли с помощью иономера И-160 М при температуре 20 ± 3 °С (погрешность измерения ЭДС — ±1 мВ).

Для удаления белковых компонентов из смешанной слюны доноров использовали центрифугу ЦЛМИ-Р10-01 — «Элекон» (Россия), весы аналитические HR-250A (252 г/0,1 мг, AND, Япония).

Обсуждение результатов

Цефазолин и цефуроксим — антибиотики кислотного типа — полностью диссоциируют при pH = 5. Цефалоспорины подвержены гидролизу: при раскрытии β-лактамного кольца образуется 7-аминоцефалоспорановая кислота [14]. Цефуроксим аксетил — эфир цефуроксима — гидролизуется до цефуроксима (в водной среде и кишечнике) [15].

Цефтриаксон относится к антибиотикам амфотерного типа, в боковой цепи содержит аминотиазольную группу; атом азота тиазольного цикла является слабоосновным и способен присоединять протон. Для цефтриаксона характерны две константы кислотной диссоциации; в водных растворах антибиотик существует в форме катиона (в сильнокислой среде), цвиттер-иона (в слабокислой) и двузарядного аниона (в нейтральной и щелочной) [19].

Известно, что β-лактамные антибиотики образуют устойчивые комплексные соединения с катионами металлов [20], что влияет на их антимикробную активность, токсичность и устойчивость к гидролизу. Координация лигандов происходит через карбоксильную и бета-лактамную группы: координируется атом кислорода, также возможно участие в координации гетероциклов боковых цепей, что увеличивает устойчивость комплексов [20]. Серебро как кислота Льюиса проявляет свойства акцептора и образует донорно-акцепторную связь с тиогруппой цефалоспориновых антибиотиков, образуя при этом отрицательно заряженные соединения [21].

Спектрофотометрическим методом установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях серебро (I) – β-лактам (1:2). ЦефтриЭлектроаналитические свойства планарных сенсоров. Время отклика сенсоров определяли при скачкообразном изменении концентрации растворов антибиотиков на порядок от меньшей концентрации к большей. Исследуемые сенсоры на основе [Аg(β-lac)₂]ТДА характеризуются небольшим временем отклика: для модифицированных полианилином и наночастицами NiZnFeO — в пределах 5 – 10 с, для немодифицированных — 10 – 20 с (табл. 1.)

На рис. 2 в качестве примера представлены электродные функции немодифицированных и модифицированных сенсоров I типа в растворах цефтриаксона, в табл. 1 — электроаналитические характеристики цефазолин-селективных сенсоров. Сенсоры проявляют чувствительность к исследуемым антибиотикам и могут быть использованы для их определения в водных растворах.

Механизм формирования потенциалов одинаков для немодифицированных и модифицированных сенсоров в растворах исследуемых антибиотиков: потенциалопределяющие реакции, протекающие в угреродсодержащих чернилах и на границе раздела электрод-раствор, связаны с диссоциацией ионообменников и комплексных соединений Ag – β-лактам и ионным обменом антибиотиков на поверхности раздела [13]. Модификаторы стабилизируют электродный потенциал, так как выполняют функцию медиатора электронного переноса. Полианилин и наночастицы увеличивают проводимость и облегчают перенос заряда на границе раздела мембрана — электронный проводник.

Сравнение электроаналитических свойств сенсоров показывает, что модифицирование поверхности мембран приближает крутизну электродных функций к нернстовским значениям для



Рис. 2. Электродные функции цефтриаксон-селективных планарных сенсоров в водных средах: немодифицированный (1); модифицированный ПАНи (2), наночастицами (3), наночастицами и ПАНи (4)

Fig. 2. Electrode functions of ceftriaxone selective planar sensors in aqueous media: unmodified (1), modified with PANI (2), nanoparticles (3), both nanoparticles and PANI (4)

однозарядных (в случае цефазолина, цефуроксима) и двузарядных ионов (в случае цефтриаксона); сокращается время отклика, уменьшается предел обнаружения антибиотиков, а интервалы линейности электродных функций одинаковы для исследуемых немодифицированных и модифицированных сенсоров. В целях улучшения электроаналитических свойств сенсоров в растворах исследуемых антибиотиков использование наночастиц NiZnFeO оказалось наиболее эффективным.

Процесс перехода от ионной проводимости мембраны к электронной в проводнике достаточно сложен. Модификаторы осуществляют функции медиатора электронного переноса, электрокатализатора, способствуют химической конверсии аналита, его физико-химическому концентрированию на поверхности электрода [23].

Электроаналитические свойства сенсоров на основе $[Ag(Cef)_2]TДА$ (табл. 1) и $[Ag_2(Ceftr)_2]$ -2ТДА идентичны в растворах однозарядных ионов цефазолина и цефуроксима. Сенсоры на основе различных электродно-активных компоненов дают одинаковый отклик на эти антибиотики. Поэтому нет необходимости синтезировать различные электродно-активные компоненты, можно использовать один из них. Для определения цефтриаксона необходимо использовать сен-

Таблица 1. Электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных планарных сенсоров на основе [Ag(Cef)₂]ТДА в растворах цефазолина (n = 3; P = 0.95)

Table 1. Electroanalytical characteristics of unmodified and modified planar sensors based on $[Ag(Cef)_2]TDA$ in cefazoline solutions (n = 3; P = 0.95)

Модификатор	Линейный диапазон элек- тродных функций, моль/л	$S \pm \Delta S$, мВ/р C	C_{\min} , моль/л	т, с (10 ⁻⁴ – 10 ⁻³ моль/л)	ΔE , м B /сут
_	$5\cdot 10^{-5} - 1\cdot 10^{-1}$	48 ± 4	$3\cdot 10^{-5}$	20 - 35	6 – 9
ПАНи	$5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$	54 ± 3	$2\cdot 10^{-5}$	10 - 15	5 - 6
NiZnFeO	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	57 ± 3	$2\cdot 10^{-5}$	5 - 10	3 - 4
ПАНи + NiZnFeO	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	55 ± 3	$2\cdot 10^{-5}$	5 - 10	4 - 6



Рис. 3. Электродные функции модифицированных ПАНи планарных сенсоров в растворах цефуроксима (1) и суспензии «Зиннат»: 2 — 1 нед., 3 — 2 нед., 4 — 3 нед.

Fig. 3. Electrode functions of PANi-modified planar sensors in cefuroxime solution (1) and "Zinnat" suspension solution: 2-1 week; 3-2 weeks; 4-3 weeks

сор на основе ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебра (I) — цефтриаксон (двузарядный ион).

Для определения срока службы сенсоров регистрировали электродные функции в растворах антибиотиков на протяжении длительного времени и по изменению угла наклона судили о чувствительности данных электродов к антибиотикам. Угловой коэффициент электродных функций в растворах цефазолина и цефуроксима изменяется в пределах 54 – 57 мВ/рС и 28 – 29 мВ/рС — в растворе цефтриаксона. Эти значения угловых коэффициентов сохраняются в течение 1,5 – 2 мес. Со временем угловой коэффициент уменьшается и составляет 35 – 40 мВ/рС для однозарядных и 17-20 мВ/рС — для двузарядных ионов. На рис. 3 представлены электродные функции в растворах цефуроксима и суспензии «Зиннат», зарегистрированные в течение трех недель.

Срок службы немодифицированных сенсоров составляет 1,5 мес, модифицированных — 2 мес.

Электрохимический отклик планарных сенсоров изучили при различной кислотности среды. Кислотность изменяли в диапазоне pH 1 – 14, добавляя к 1 · 10⁻² М растворам антибиотиков 0,05 M HCl и 0,05 M NaOH. Показано, что отклик планарных сенсоров не зависит от pH среды в диапазоне 7,0 – 10,0. Изучено влияние ионной силы раствора на отклик сенсоров (ионную силу создавали добавлением к растворам антибиотиков 0,05 M раствора KCl): оптимальное значение $\mu = 0,1$.

Оценили коэффициенты потенциометрической селективности модифицированных наночастицами NiZnFeO β-lac-селективных сенсоров по отношению к цефазолину, цефотаксиму и цефтриаксону методом смешанных растворов.

Сенсоры на основе $[Ag(\beta-lac)_2]$ ТДА не обладают специфичностью по отношению к основному иону — они проявляют чувствительность и к другим цефалоспоринам (цефуроксиму, цефтриаксону, цефазолину). Близость коэффициентов селективности к единице свидетельствует о том, что сенсоры селективны как к основному, так и к мешающим ионам. Значение K_{ij}^{pot} по отношению к неорганическим анионам, входящим в состав ротовой жидкости (Cl⁻, Br⁻, I⁻, HCO⁻₃, H₂PO⁻₄, HPO²₄), составляют $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3}$ [12].

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

Поскольку объектом исследования была выбрана жидкость ротовой полости или смешанная слюна (ЖРП), изучили электроаналитические свойства сенсоров разных типов на фоне ЖРП (табл. 2). Пробоподготовка ЖРП доноров и методика ионометрического определения антибиотиков в ЖРП представлены в работе [13].

Сенсоры проявляют чувствительность к цефтриаксону, цефазолину и цефуроксиму, и их можно использовать для определения антибиотиков на фоне ЖРП. Наблюдается отклонение электродных потенциалов в сторону отрицательных значений, что может быть связано с сильным фоновым влиянием неорганических и органических ионов, входящих в состав ЖРП.

Таблица 2. Электрохимические характеристики планарных сенсоров I типа в водных растворах цефтриаксона и на фоне ЖРП (ЭАС — [Ag₂(Ceftr)₂] · 2ТДА; n = 3; P = 0,95)

Table 2. Electrochemical characteristics of planar sensors of type I in aqueous solutions of ceftriaxone and against LRP background (EAS: $[Ag_2(Ceftr)_2] \cdot 2O\ddot{A}\dot{A}; n = 3; P = 0.95$)

	Водные среды			Биологические среды (ЖРП)				
Модификатор	$S \pm \Delta S,$ мB/pC	т, с (1 · 10 ⁻³ – 1 · 10 ⁻² моль/л)	C_{\min} , моль/л	$\Delta E,$ мB/сут	$S \pm \Delta S,$ MB/pC	т, с (1 · 10 ⁻³ – 1 · 10 ⁻² моль/л)	C_{\min} , моль/л	ΔE , мB/сут
	28 ± 4	15 - 30	$2,6 \cdot 10^{-5}$	3 - 4	19 ± 4	30 - 35	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3 - 4
Полианилин	28 ± 3	15 - 20	$2\cdot 10^{-5}$	2 - 3	19 ± 3	20 - 25	$2,5\cdot10^{-5}$	3 - 4
Наночастицы	29 ± 2	10 - 15	$1,7\cdot 10^{-5}$	2 - 3	22 ± 2	15 - 20	$2{,}2\cdot10^{-5}$	2 - 3
Наночастицы и полианилин	29 ± 3	10 - 15	$1,9\cdot 10^{-5}$	2 - 4	21 ± 4	15 - 20	$2{,}3\cdot10^{{\scriptscriptstyle -}5}$	2 - 3

Планарные сенсоры II типа содержали мембраны с различной концентрацией ЭАС (1 - 3 %). В качестве примера изучили поведение сенсоров II типа в растворах цефтриаксона. Стационарные значения потенциалов сенсоров в $1 \cdot 10^{-3}$ M растворах цефтриаксона достигаются в течение 15 - 20 с в зависимости от концентрации ЭАС.

Исследовали влияние концентрации ЭАС в фазе мембраны (1, 2, 3 %) на электрохимические характеристики немодифицированных и модифицированных ПАНи планарных сенсоров (табл. 3).

Линейность электродных функций наблюдается в интервале концентраций антибиотиков $3,1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л при всех исследуемых концентрациях ЭАС (1, 2, 3%). В зависимости от содержания электродно-активных компонентов в фазе мембран немодифицированных планарных сенсоров угловые коэффициенты электродных функций меняются в пределах 25 - 27 мВ/рС и соответствуют нернстовским значениям для двузарядных ионов. С увеличением $C_{\rm ЭАС}$ до 3% уменьшаются дрейф потенциала и время отклика и снижается предел обнаружения.

Планарные сенсоры II типа имеют большее время отклика, значительный дрейф потенциала и меньший срок службы по сравнению с сенсорами I типа. По своим свойствам модифицированные сенсоры I типа превосходят сенсоры II типа, кроме того, технология их изготовления гораздо проще. Таким образом, для определения исследуемых антибиотиков в водных и биологических средах следует рекомендовать модифицированные сенсоры I типа.

Применение модифицированных сенсоров для определения исследуемых антибиотиков в водных средах. Планарные сенсоры I типа использованы для определения цефтриаксона, цефазолина, цефуроксима в модельных водных растворах и ротовой жидкости. В табл. 4 в качестве примера приведены результаты ионометрического определения цефазолина в модельных водных растворах и на фоне ЖРП.

Относительная погрешность (D) определения антибиотика в модельных водных растворах и на фоне ротовой жидкости не превышает 9 %.

Определение основного вещества в суспензии «Зиннат». Исследуемые сенсоры на основе [Ag(Cefur)₂]ТДА были использованы для определения основного вещества в лекарственном препарате «Зиннат» (в виде мелкодисперсных гранул): действующее вещество — цефуроксим аксетил 0,150 г (эквивалентно 125 мг цефуроксима); вспомогательные вещества — стеариновая кислота, сахароза, ароматизатор «тутти-фрутти», ацесульфам калия, аспартам, повидон-КЗО, камедь ксантановая.

Навеску гранулированного препарата «Зиннат» растворяли в мерной колбе на 25 мл в дистиллированной воде (концентрация цефуроксим аксетила — 0,01 моль/л). Последовательным разбавлением готовили $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М растворы суспензии. Измеряли ЭДС с индикаторным и хлоридсеребрянным электродами. Рас-

Таблица 3. Электроаналитические характеристики сенсоров II типа, модифицированных ПАНи, при различных концентрациях активного компонента в фазе мембран (n = 3; P = 0.95)

Table 3	 Electroanaly 	tical characteristic/	s of PANI-mod	lified sensors o	of type II at d	lifferent cond	entrations of t	the active co	ompo-
nent in t	he membrane	phase $(n = 3; P =$	0.95)						-

$C_{ m { DAC}},$ %	$S \pm \Delta S$, м B/pC	τ, c $(1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ M})$	C_{\min} , моль/л	ΔE , м B /сут
1,0	25 ± 3	20 - 25	$2,7\cdot 10^{-5}$	6 - 7
2,0	25 ± 2	20 - 25	$2,6 \cdot 10^{-5}$	5 - 7
3,0	26 ± 2	15 - 20	$2,3\cdot10^{-5}$	4 - 5

Таблица 4. Результаты ионометрического определения цефазолина в модельных водных растворах и на фоне ЖРП (n = 3; P = 0.95)

Table 4.	The results of ionome	tric determination of	f cefazoline in mode.	l aqueous solutions and	l against LRP	background of
(n = 3; P	= 0.95)			-	-	-

Введено, мг/10 мл	Найдено в модельных растворах			Найдено в ЖРП		
	<i>m</i> , мг/10 мл	S_r	D, %	<i>m</i> , мг/10 мл	S_r	D, %
27,7	$26,5 \pm 3,1$	0,02	4,3	$28,6 \pm 2,2$	0,01	3,2
16,6	$15,5 \pm 1,1$	0,03	6,6	$16,0 \pm 0,9$	0,01	3,6
11,1	$12,1 \pm 0,8$	0,03	9,0	$11,9 \pm 0,6$	0,02	7,2
2,8	$2,9 \pm 0,3$	0,02	4,0	$2,9 \pm 0,2$	0,01	3,2
1,7	$1,8 \pm 0,2$	0,02	8,4	$1,7 \pm 0,1$	0,01	2,4
1,1	$1,2 \pm 0,1$	0,04	9,1	$1,2 \pm 0,1$	0,03	9,0

твор суспензии оставляли на несколько недель для контроля изменений содержания цефуроксим аксетила в препарате. По зависимости ЭДС от отрицательного логарифма концентрации свежеприготовленного раствора цефуроксим аксетила определяли концентрацию антибиотика в суспензии через 1 – 3 недели.

Заключение

Таким образом, разработаны немодифицированные и модифицированные полианилином, наночастицами NiZnFeO и их бинарными смесями планарные сенсоры различных типов на основе углеродсодержащих чернил и ионных ассоциатов тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро (I) – β-лактам (цефтриаксон, цефазолин, цефуроксим).

Оценены электроаналитические и операционные характеристики исследуемых сенсоров в водных и биологических средах. Показано, что введение модификаторов в мембраны приводит к стабилизации потенциала сенсоров, увеличению угловых коэффициентов электродных функций, снижению предела обнаружения антибиотиков, уменьшению времени отклика и дрейфа потенциала.

Разработанные сенсоры использовали для экспрессного детектирования антибиотиков в модельных водных растворах, ротовой жидкости и для определения основного вещества в суспензии «Зиннат», что особенно важно из-за ограниченного срока ее хранения. Сенсоры можно использовать для определения антибиотиков в мутных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates / Sens. Actuators, B. 2015. Vol. 210. P. 817 – 824. DOI: 10.1016/j.snb.2014.12.128.
- Макарова Н. М., Кулапина Е. Г. Планарные сенсоры для определения полиоксиэтилированных соединений / Электрохимия. 2017. Т. 53. № 11. С. 1432 – 1439.
- Gornall D. D., Collyer S. D., Higson S. P. J. Investigations into the use of screenprinted carbon electrodes as templates for electrochemical sensors and sonochemically fabricated microelectrode arrays / Sens. Actuators, B. 2009. Vol. 141. N 2. P. 581 – 591. DOI: 10.1016/j.snb.2009.06.051.
- Alemayehu P. Washe, Pablo Lozano-Sánchez, Diego Bejarano-Nosas, Ioanis Katakis. Facile and versatile approaches to enhancing electrochemical performance of screen printed electrodes / Electrochim. Acta. 2013. Vol. 91. P. 166 – 172. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.110.
- Wang J., Tian B., Nascimento V. B., Agnes L. Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks / Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. N 23. P. 3459 – 3465. DOI: 10:1016/S0013-4686(98)00092-9.
- Ji D., Liu Z., Liu L., et al. Smartphone-based integrated voltammetry system for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid with graphene and gold nanoparticles modified screen-printed electrodes / Biosens. Bioelectron. 2018. Vol. 119. P. 55 – 62. DOI: 10.1016/j.bios.2018.07.074.

- 7. Charoenkitamorn K., Chaiyo S., Chailapakul O., Siangproh W. Low-cost and disposable sensors for the simultaneous determination of coenzyme Q10 and β -lipoic acid using manganese (IV) oxide-modified screen-printed graphene electrodes / Anal. Chim. Acta. 2018. Vol. 1004. P. 22 31. DOI: 10.1016/j.aca.2017.12.026.
- Khater M., Escosura-Muniz A., Quesada-Gonzalez D., Merkoci A. Electrochemical detection of plant virus using gold nanoparticle-modified electrodes / Anal. Chim. Acta. 2019. Vol. 1046. P. 123 – 131. DOI: 10.1016/j.aca.2018.09.31.
- Ji D., Xu N., Liu Z., et al. Smartphone-based differential pulse amperometry system for real-time monitoring of levodopa with carbon nanotubes and gold nanoparticles modified screen-printing electrodes / Biosens. Bioelectron. 2019. Vol. 129. P. 216 – 223. DOI: 10.1016/j.bios.2018.09.082.
- Khaled E., Khalil M. M., Abed el Aziz G. M. Calixarene/carbon nanotubes based screen printed sensors for potentiometric determination of gentamicin sulphate in pharmaceutical preparations and spiked surface water samples / Sens. Actuators, B. 2017. Vol. 244. P. 876 884. DOI: 10.1016/j.snb.2017. 01.033.
- Saber A. L., Elmosallamy M. A., Killa H. M., Ghoneim M. M. Selective potentiometric method for determination of flucloxacillin antibiotic / J. of Taibah University for Science. 2013. Vol. 7. P. 195 – 201.
- Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И. Модифицированные твердоконтактные сенсоры для определения цефуроксима и цефалексина в лекарственных средствах и ротовой жидкости / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 9. С. 5 – 14. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-9-5-14.
- Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Планарные потенциометрические сенсоры на основе углеродных материалов для определения цефотаксима и цефуроксима / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 231 – 237.
- Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2006. — 1216 с.
- Яковлев В. П., Яковлев С. В. Рациональная антимикробная фармакотерапия. — М.: Литтерра, 2007. — 784 с.
- 16. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В., Кулапина О. И., Баринова О. В. Некоторые проблемы обеспечения избирательности и чувствительности определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах: в кн. «Проблемы аналитической химии». Т. 16. «Фармацевтический анализ». Гл. 9. М.: Аргамак-Медиа, 2013. С. 326 361.
- Савинов С. С., Анисимов А. А., Дробышев А. И. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1063 1068.
- Кондратенко С. Н., Стародубцев А. К., Золкина И. В. и др. Методики моделирования фармакокинетики некоторых лекарственных средств по динамике их распределения в слюне / Биомедицинская химия. 2014. Т. 60. № 2. С. 221 – 222.
- Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. — Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. — 104 с.
- Алексеев В. Г. Металлокомплексы пенициллинов и цефалоспоринов (обзор) / Хим.-фарм. журн. 2011. Т. 45. № 11. С. 31 – 48. DOI: 10.30906/0023-1134-2011-45-11-31-48.
- Tombeux J. J., Schaxtbroeck J., Brabanderh F. D., Goemtnne A. M. A Potentiometric Study of the Ag (I) Complexes of Some Sulphur Containing AminoAcids / Z. anorg. allg. Chem. 1984. Vol. 517. P. 235 – 240.
- 22. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В. Потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексов серебра (I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 2. С. 198 202.
- Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. — М.: Бином, 2009. — 331 с.

REFERENCES

- Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates / Sens. Actuators, B. 2015. Vol. 210. P. 817 – 824. DOI: 10.1016/j.snb.2014.12.128.
- Makarova N. M., Kulapina E. G. Planar sensors for determination of polyoxyethylated compounds / Russ. J. Electrochem. 2017. Vol. 53. N 11. P. 1266 – 1273. DOI: 10.1134/ S1023193517110088.
- Gornall D. D., Collyer S. D., Higson S. P. J. Investigations into the use of screenprinted carbon electrodes as templates for electrochemical sensors and sonochemically fabricated microelectrode arrays / Sens. Actuators, B. 2009. Vol. 141. N 2. P. 581 – 591. DOI: 10.1016/j.snb.2009.06.051.
- Alemayehu P. Washe, Pablo Lozano-Sánchez, Diego Bejarano-Nosas, Ioanis Katakis. Facile and versatile approaches to enhancing electrochemical performance of screen printed electrodes / Electrochim. Acta. 2013. Vol. 91. P. 166 – 172. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.110.
- Wang J., Tian B., Nascimento V. B., Agnes L. Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks / Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43. N 23. P. 3459 – 3465. DOI: 10:1016/S0013-4686(98)00092-9.
- Ji D., Liu Z., Liu L., et al. Smartphone-based integrated voltammetry system for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid with graphene and gold nanoparticles modified screen-printed electrodes / Biosens. Bioelectron. 2018. Vol. 119. P. 55 – 62. DOI: 10.1016/j.bios.2018.07.074.
- Charoenkitamorn K., Chaiyo S., Chailapakul O., Siangproh W. Low-cost and disposable sensors for the simultaneous determination of coenzyme Q10 and β-lipoic acid using manganese (IV) oxide-modified screen-printed graphene electrodes / Anal. Chim. Acta. 2018. Vol. 1004. P. 22 – 31. DOI: 10.1016/ j.aca.2017.12.026.
- Khater M., Escosura-Muniz A., Quesada-Gonzalez D., Merkoci A. Electrochemical detection of plant virus using gold nanoparticle-modified electrodes / Anal. Chim. Acta. 2019. Vol. 1046. P. 123 – 131. DOI: 10.1016/j.aca.2018.09.31.
- Ji D., Xu N., Liu Z., et al. Smartphone-based differential pulse amperometry system for real-time monitoring of levodopa with carbon nanotubes and gold nanoparticles modified screen-printing electrodes / Biosens. Bioelectron. 2019. Vol. 129. P. 216 – 223. DOI: 10.1016/j.bios.2018.09.082.
- Khaled E., Khalil M. M., Abed el Aziz G. M. Calixarene/ carbon nanotubes based screen printed sensors for potentiometric determination of gentamicin sulphate in pharmaceutical preparations and spiked surface water samples / Sens. Actuators, B. 2017. Vol. 244. P. 876 – 884. DOI: 10.1016/j.snb.2017. 01.033.

- Saber A. L., Elmosallamy M. A., Killa H. M., Ghoneim M. M. Selective potentiometric method for determination of flucloxacillin antibiotic / J. of Taibah University for Science. 2013. Vol. 7. P. 195 – 201.
- Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I. Modified solid-contact sensors for determination of cefuroxime and cefalexin in medicines and oral fluid / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N. 9. P. 5 – 14 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-9-5-14.
- Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D. Screen-Printed Potentiometric Sensors Based on Carbon Materials for Determining Cefotaxime and Cefuroxime / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 2. P. 231 – 237. DOI: 10.1134/S1061934820020100.
- Mashkovskiy M. D. Medicinal agents. Moscow: Novaya Volna, 2006. — 1216 p. [in Russian].
- Yakovlev V. P., Yakovlev S. V. Rational antimicrobial pharmacotherapy. — Moscow: Litterra, 2007. — 784 p. [in Russian].
- Kulapina E. G., Snesarev S. V., Kulapina O. I., Barinova O. V. Some problems of ensuring the selectivity and sensitivity of the determination of antibiotics in medicinal and biological environments / in the book "Problems of analytical chemistry". Vol. 16. "Pharmaceutical Analysis". Ch. 9. Moscow: Argamak-Media, 2013. P. 326 361 [in Russian].
- Savinov S. S., Anisimov A. A., Drobyshev A. I. Problems and optimization of sampling, storage, and sample preparation in the determination of the trace element composition of human saliva / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 10. P. 1016 – 1021. DOI: 10.1134/S1061934816080128.
- Kondratenko S. N., Starodubtsev A. K., Zolkina I. V, et al. Techniques of modeling of pharmacokinetics of some medicines on dynamics of their distribution in saliva / Biomed. Khim. 2014. Vol. 60. N 2. P. 221 – 222 [in Russian].
- Alekseev V. G. Bioinorganic chemistry of penicillin and cefalosporin. — Tver: Tver. gos. univ., 2009. — 104 p. [in Russian].
- Alekseev V. G. Metal complexes of penicillins and cephalosporins (Review) / Pharm. Chem. J. 2012. Vol. 45. N 11. P. 679 – 697. DOI: 10.1007/s11094-012-0703-6.
- Tombeux J. J., Schaxtbroeck J., Brabanderh F. D., Goemtnne A. M. A Potentiometric Study of the Ag (I) Complexes of Some Sulphur Containing AminoAcids / Z. anorg. allg. Chem. 1984. Vol. 517. P. 235 – 240.
- Kulapina E. G., Snesarev S. V. Potentiometric sensors based on organic ion exchangers of tetraalkylammonium and silver complexes with ampicillin, oxacillin, and cefazolin / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 2. P. 163 – 167. DOI: 10.1134/ S1061934811120069.
- Budnikov G. K., Evtyugin G. A., Maistrenko V. N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine. — Moscow: Binom, 2009. — 331 p. [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-14-23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ

© Юрий Валерьевич Тимченко^{*}, Ирина Владимировна Беликова, Александр Дмитриевич Смоленков, Андрей Владимирович Пирогов, Олег Алексеевич Шпигун

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: yury_tim@mail.ru

Статья поступила 28 июня 2020 г. Поступила после доработки 28 июня 2020 г. Принята к публикации 22 июля 2020 г.

Исследована возможность улучшения определения 1,1-диметилгидразина (несимметричного диметилгидразина, НДМГ) методом ВЭЖХ-СФ с предварительной дериватизацией 2-нитробензальдегидом (2НБА) и 4-нитробензальдегидом (4НБА) в водной среде за счет применения мицеллярного катализа реакции получения производных. Были оптимизированы условия дериватизации НДМГ, такие как pH, концентрации реагента и поверхностно-активного вещества (ПАВ), температура и время проведения реакции. Установлено, что реакции дериватизации протекают полностью при рН 9 в присутствии 87 мМ раствора додецилсульфата натрия (ДДСН) и избытка реагентов при комнатной температуре за 45 и 30 мин для 2НБА и 4НБА соответственно. Методом ионной хроматографии по отсутствию НДМГ в реакционной смеси доказано, что в этих условиях достигается количественный выход продуктов реакции. Мицеллярный катализ позволяет проводить дериватизацию в более мягких условиях и обеспечивает полноту протекания реакции в области малых концентраций НДМГ, что расширяет линейный диапазон определяемых концентраций. Для ВЭЖХ-СФ определения НДМГ использовали хроматографическую колонку ZORBAX Eclipse Plus C18 ($150 \times 3,0$ мм, 3,5 мкм), а в качестве подвижной фазы — смесь ацетонитрила и 10 мМ аммиачного буферного раствора рН 7 (50/50, % об.) при скорости потока 0,7 мл/мин в изократическом режиме. Детектирование диметилгидразонов 2НБА и 4НБА проводили на длинах волн 308 и 394 нм соответственно. Пределы обнаружения НДМГ (S/N = 3) составили 3 и 1,5 мкг/л для 2НБА и 4НБА соответственно. Время хроматографического анализа — 15 мин. Разработанная методика анализа вод обеспечивает простое, чувствительное и воспроизводимое определение НДМГ в диапазоне концентраций 5-1000 мкг/л методом ВЭЖХ-СФ без дополнительного концентрирования.

Ключевые слова: дериватизация; 1,1-диметилгидразин; мицеллярный катализ; ВЭЖХ; нитробензальдегид; анализ воды.

DETERMINATION OF 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE (UDMH) IN WATER BY HPLC-UV USING MICELLAR CATALYSIS FOR PREPARATION OF THE DERIVATIVES

© Yury V. Timchenko*, Irina V. Belikova, Alexander D. Smolenkov, Andrey V. Pirogov, Oleg A. Shpigun

M. V. Lomonosov Moscow State University, 1/3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: yury_tim@mail.ru

Received June 28, 2020. Revised June 28, 2020. Accepted July 22, 2020.

The possibility of improving the HPLC-UV determination of 1, 1-dimethylhydrazine (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH) with preliminary derivatization with 2-nitrobenzaldehyde (2NBA) and 4-nitrobenzaldehyde (4NBA) in an aqueous medium when using micellar catalysis of the reaction to obtain the derivatives is studied. Conditions of UDMH derivatization (pH, concentrations of the reagent and surfactant (SAS), temperature and reaction time) were optimized. It is shown that complete derivatization occurs at room temperature during 45 and 30 min (for 2NBA and 4NBA, respectively) at pH 9 in the presence of 87 mM sodium dodecyl sulfate (SDS) and the excess content of the reagents. Ion chromatography was used to prove the quantitative yields under conditions of derivatization by the absence of UDMH in the reaction mixture. Micellar catalysis provides the completeness of derivatization carried out under milder conditions and in the region of low UDMH concentrations thus expanding the linear range of UDMH determination in water. ZORBAX Eclipse Plus C18 column ($150 \times 3.0 \text{ mm}$, $3.5 \mu\text{m}$) was used for separation of the components. A mixture of acetonitrile and 10 mM ammonia buffer solution pH 7 (50/50 vol.%) at a flow rate of 0.7 ml/min in isocratic mode was used as a mobile phase. Detection of dimethylhydrazines (2NBA and 4NBA) was performed at 308 and 394 nm, respectively. The obtained detection limits of UDMH (S/N = 3) were 3 and 1.5 µg/L for 2NBA and 4NBA, respectively. Duration of chromatographic analysis was 15 min. The developed technique of water analysis provides simple, sensitive and reproducible HPLC-UV determination of UDMH in a concentration range of 5 – 1000 µg/L without additional preconcentration.

Keywords: derivatization; 1,1-dimethylhydrazine; micellar catalysis; HPLC; nitrobenzaldehyde; water analysis.

Введение

НДМГ нашел широкое применение в органическом синтезе, производстве лекарственных препаратов и уже давно используется в качестве компонента высокоэффективного ракетного топлива [1, 2]. В связи с этим он неизбежно попадает в окружающую среду. НДМГ обладает канцерогенными и мутагенными свойствами и является веществом 1-го класса опасности [3], вследствие чего установлены низкие санитарно-гигиенические нормативы его содержания в природных объектах: ПДК в воде — 20 мкг/л [4], в почве — 0,1 мг/кг [5]. Поэтому актуальной задачей является создание новых подходов и совершенствование уже разработанных методик для более чувствительного определения с учетом требования экспрессности анализа и доступности используемого аналитического оборудования.

Прямое определение НДМГ осложнено из-за его высокой полярности, термолабильности, склонности к окислению, отсутствия хромофорных групп и низкой молекулярной массы. Однако предложено несколько способов определения низких концентраций НДМГ в нативной форме с использованием вариантов ионной [6], ион-парной [7] и гидрофильной хроматографии [8].

Подавляющее большинство разработанных на сегодняшний день подходов включает в себя стадию предварительной дериватизации НДМГ. Как правило, в качестве дериватизирующих реагентов для получения производных используют карбонильные соединения благодаря их большей избирательности по отношению к гидразинам и его производным и относительно большей устойчивости образующихся диметилгидразонов. Далее дериваты или выделяют из реакционной смеси, или сразу анализируют подходящим методом. Для определения НДМГ применяют в основном спектрофотометрию [9] и хроматографические методы [10]. Стоит добавить, что за счет высокой селективности, относительной доступности и широкого выбора подвижных и неподвижных фаз, а также легкости их варьирования обращенно-фазовая (ОФ) ВЭЖХ является

одним из наиболее часто выбираемых вариантов анализа реакционных смесей и объектов со сложной матрицей.

Известны способы определения НДМГ с использованием простейших представителей алифатических альдегидов [11] и кетонов [12], дикарбонильных соединений [13], однако наибольшее предпочтение исследователи отдают более гидрофобным реагентам класса ароматических альдегидов — бензальдегиду, фурфоролу [14] и их производным [15 – 19], при этом пределы обнаружения во всех этих случаях достигают порядка долей или нескольких мкг/л (мкг/кг). Стоит подчеркнуть, что добиваться таких значений в ряде случаев позволяет использование относительно дорогого оборудования (масс-спектрометрический детектор (МСД), устройства для твердофазной микроэкстракции), а также выдерживание реакционных смесей при повышенной температуре (до 80 °C) в течение продолжительного времени (до 1 ч) для увеличения выхода продуктов дериватизации. Однако нагрев в присутствии кислорода и ионов металлов способствует трансформации НДМГ [20, 21], что в итоге может привести к заниженным результатам, а продолжительное время проведения реакций существенно сказывается на общей продолжительности анализа. В целом этапу изучения и подбора условий реакций дериватизации уделяется меньше внимания, при этом от степени завершенности реакции напрямую зависят чувствительность и правильность результата определения.

Перспективным подходом к сокращению времени реакции может быть использование каталитического эффекта мицеллярных сред. Мицеллами называют сферические супрамолекулы, которые образуются амфифилами в водных средах. Агрегаты мицелл в растворе представляют собой коллоидные термодинамически стабильные системы, а солюбилизированные молекулами ПАВ реагенты находятся в микрогетерогенной двухфазной системе. Явление мицеллярного катализа широко используют в органическом синтезе для ускорения реакций конденсации, гидролиза, полимеризации и т.д. [22]. Каталитический эффект мицеллярных сред использовали для определения гидразина в водных матрицах с предварительной дериватизацией 4-диметиламинобензальдегидом [23]. Авторы отмечают 100-кратное увеличение скорости и 104-кратное — константы равновесия реакции образования гидразона в присутствии ДДСН. Работы, посвященные подобным исследованиям реакций дериватизации в мицеллярных средах и их аналитическому приложению для определения НДМГ, на данный момент отсутствуют.

Цель данной работы — изучение реакций дериватизации НДМГ коммерчески доступными реагентами — нитробензальдегидами, исследование возможности применения мицеллярного катализа для дериватизации НДМГ, а также разработка комбинированного похода к определению НДМГ в водных образцах методом ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В работе использовали следующие реактивы: НДМГ (>98 %, Sigma Aldrich, США), ацетонитрил (для градиентной ВЭЖХ, Panreac, Испания), H_2SO_4 (95 %; «Компонент-реактив», Россия), 2-нитробензальдегид (2HБА) (>99,0 %, TCI, Япония), 4-нитробензальдегид (4НБА) (>98,0 %, ТСІ, Япония), додецилсульфат натрия (ДДСН) (>98 %, Panreac, Испания), CH₃COONH₄ (чда, Panreac, Испания), ледяную CH₃COOH (чда, Panreac, Испания), NH₃ (25 %, Panreac, Испания), НСООН (99,7 %, «Компонент-Реактив», Россия), NaOH (чда, Panreac, Испания), цитрат натрия безводный (>99 %, Sigma Aldrich, CША), NH₄Cl (хч, AO «ЛенРеактив», Россия), HCl (хч, Химмед, Россия), NaH₂PO₄ (чда, Panreac, Испания), Na₂HPO₄ (чда, Panreac, Испания), 85 %-ный водный раствор Н₃РО₄ (чда, Panreac, Испания), триэтаноламин (>99%, Sigma Aldrich, CША), HCOONH₄ (чда, Panreac, Испания), деионизованную воду (из системы водоподготовки Milli-Q, Millipore, CША).

Приготовление растворов. Растворы НДМГ с концентрацией 10 мг/л готовили растворением его точной навески в 10 мМ H_2SO_4 . Растворы хранили при + 4 °С не более месяца и использовали для приготовления рабочих растворов НДМГ с меньшими концентрациями разбавлением 10 мМ H_2SO_4 непосредственно в день проведения соответствующего этапа эксперимента.

Растворы 2НБА и 4НБА с концентрациями 6 и 24 г/л готовили растворением точных навесок в ацетонитриле. Указанные растворы хранили при +4 °С не более недели.

Для создания требуемой кислотности реакционной среды использовали буферные растворы с рН: 2 (H₂SO₄, 10 ммоль/л), 3 (HCOONH₄, 5 моль/л), 4 (HCOONH₄, 5 моль/л), 5 (цитрат, 1,5 моль/л), 6 (фосфат, 2 моль/л), 7 (фосфат, 2 моль/л), 8 (триэтаноламин, 4 моль/л), 9 (NH₄Cl, 4 моль/л), 10 (NH₄Cl, 4 моль/л). Буферные растворы готовили, растворяя рассчитанные навески соответствующих твердых солей в деонизованной воде, а рН доводили раствором или чистой сопряженной кислотой или основанием, контролируя его значение с помощью рН-метра PB-11 (Sartorius, Германия).

Хроматографический анализ. В работе использовали ВЭЖХ-систему Agilent 1100, состоящую из двухканального градиентного насоса со смешением по низкому давлению, термостата колонок, дегазатора подвижной фазы, спектрофотометрического детектора на диодной матрице (с проточной ячейкой объемом 13 мкл и длиной оптического пути 10 мм) и охлаждаемого автоматического инжектора с дозирующим устройством для ввода пробы (от 0,1 до 100 мкл с шагом в 0,1 мкл) (Agilent Technologies, США). Для разделения компонентов использовали хроматографическую колонку ZORBAX Eclipse Plus C18 $(150 \times 3,0 \text{ мм})$, диаметр зерна сорбента 3,5 мкм (Agilent Technologies, CША). Подвижной фазой служила смесь 10 мМ аммиачно-ацетатного буферного раствора (рН 7) и ацетонитрила в соотношении 1:1. Элюирование проводили в изократическом режиме, скорость потока подвижной фазы — 0,7 мл/мин, объем вводимой пробы — 100 мкл. Длина волны детектирования отвечала максимуму поглощения продукта взаимодействия НДМГ с соответствующим реагентом.

Использовали ВЭЖХ-систему с амперометрическим детектором «Цвет-Яуза» (НПО «Химавтоматика», Россия). Объем петли крана ввода пробы составлял 100 мкл. Разделение компонентов проводили на колонке Luna SCX (250 × 4,6 мм), диаметр зерна сорбента — 10 мкм (Phenomenex, США). В качестве подвижной фазы применяли 100 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор (рН 5,4) с добавкой 10 % об. ацетонитрила. Скорость потока подвижной фазы составляла 1,0 мл/мин, потенциал амперометрического детектора — +1,3 В [6].

Изучение влияния рН на образование диметилгидразонов. К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл соответствующего буферного раствора, 25 мкл раствора реагента с концентрацией 6 г/л (60-кратный мольный избыток реагента в реакционной смеси). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2 °C) и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 30 мин, 6, 24 и 48 ч после добавления реагента.

Изучение влияния избытка реагента на выход диметилгидразонов. К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (pH 9) и 5, 10, 25, 50 мкл (6 г/л) или 25, 50 и 100 мкл (24 г/л) растворов соответствующих реагентов (15-, 30-, 60-, 120-, 300-, 600- и 1200-кратный избыток реагентов соответственно). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2 °C) и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 15 мин.

Изучения влияния температуры и времени проведения реакции на выход диметилгидразонов. К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9). Затем вносили необходимые количества нужного реагента: для 2НБА — 25 мкл раствора (24 г/л), для 4НБА — 50 мкл (6 г/л). Пробы выдерживали при комнатной температуре (20 ± 2 °C) и 40, 60, 80 °C в твердотельном термостате Т-1 (Віозап, Латвия) и через 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 и 120 мин анализировали методом ВЭЖХ-СФ.

Выбор концентрации ПАВ. К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (pH 9) и навеску ДДСН (0,003; 0,0150; 0,030; 0,060 г — соответствует концентрациям в реакционной смеси 8,7; 43,3; 86,7; 173,4 ммоль/л), реакционную смесь выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 5 мин, затем добавляли 25 мкл раствора 2HEA (24 г/л). Реакцию проводили в течение 10 мин при комнатной температуре (20 ± 2 °C). Пробы анализировали методом ВЭЖХ-СФ.

Изучение времени воздействия ультразвука. К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и 0,030 г ДДСН. Пробу выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1, 3, 5 и 10 мин, после чего добавляли 25 мкл раствора 2НБА (24 г/л). Реакцию проводили в течение 10 мин при комнатной температуре (20 ± 2 °C). Пробы анализировали методом ВЭЖХ-СФ.

Изучение кинетики реакции дериватизации в мицеллярной среде. К 1 мл раствора НДМГ с концентрацией 1 мг/л добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и 0,030 г ДДСН. Пробу выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1 мин. Далее вносили необходимые количества нужного реагента: для 2НБА — 25 мкл раствора (24 г/л), для 4НБА — 50 мкл (6 г/л). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2 °С) и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90 и 120 мин после добавления реагента.

Методика определения НДМГ в образцах вод. К 1 мл образца или градуировочного раствора с заданной концентрацией НДМГ добавляли 200 мкл аммиачного буферного раствора (рН 9) и 0,030 г ДДСН. Каждую пробу выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1 мин. Затем вносили необходимые количества нужного реагента: для 2НБА — 25 мкл раствора (24 г/л), для 4НБА — 50 мкл (6 г/л). Полученные смеси оставляли без доступа света при комнатной температуре (20 ± 2 °C) в течение 30 мин с 4НБА и 45 мин с 2НБА, после чего проводили анализ методом ВЭЖХ-СФ.

Обсуждение результатов

Выбор условий хроматографического разделения. Образующиеся диметилгидразоны имеют в своей структуре атомы азота, которые способны к полярным взаимодействиям со свободными силанольными группами матриц гидрофобизированных силикагелей, что в итоге может привести к ухудшению эффективности разделения и формы хроматографических пиков и, как следствие, к ухудшению метрологических характеристик методики. Поэтому для разделения была выбрана хроматографическая колонка ZORBAX Eclipse Plus C18, заполненная гидрофобизированным силикагелем с привитыми октадецильными группами и двойным эндкеппингом, которая устойчива в диапазоне рН подвижной фазы от 2 до 9.

В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрила и аммиачного буферного раствора с концентрацией 10 ммоль/л и pH 7 в изократическом режиме. В этих условиях ионизация гидразонного фрагмента подавлена, что благоприятно сказывается на форме хроматографических пиков, а также исключаются кислотный гидролиз диметилгидразонов и уменьшение площадей их пиков в результате частичного разложения на сорбенте. Таким образом, благодаря правильному выбору хроматографических условий удалось добиться высокой эффективности разделения и полного разрешения пиков диметилгидразонов с пиками других компонентов проб.

Выбор условий детектирования. Спектры поглощения в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм получали с использованием детектора на диодной матрице. НДМГ не поглощает излучение в ультрафиолетовой и видимой областях. 2НБА и 4НБА имеют максимумы поглощения при 225 и 267 нм соответственно, а соответствующие диметилгидразоны — при 308 и 394 нм. Данные длины волн были выбраны для детектирования.

Дериватизация

Были последовательно подобраны условия проведения реакции дериватизации путем варь-



Рис. 1. Зависимость выхода продукта реакции НДМГ с 2НБА (*a*) и 4НБА (*б*) от рН (T = 20 °C, $C(HДМ\Gamma) = 1$ мг/л, $n(HБА):n(HДM\Gamma) = 60:1; n = 3; P = 0,95$)

Fig. 1. Dependence of the yield of UDMH reaction with 2NBA (*a*) and 4NBA (*b*) ($T = 20^{\circ}$ C, C(UDMH) = 1 mg/L, n(NBA):n(UDMH) = 60:1; n = 3; P = 0.95) on the pH value



Рис. 2. Зависимость выхода диметилгидразонов от концентрации нитробензальдегидов (pH 9, $C(HДM\Gamma) = 1 \text{ мг/л}, T = 20 \text{ °C},$ время реакции — 15 мин; n = 3; P = 0.95)

Fig. 2. Dependence of the yield of dimethylhydrazones (pH 9, C(UDMH) = 1 mg/L, $T = 20^{\circ}\text{C}$, reaction time — 15 min, n = 3; P = 0.95) on the concentration of nitrobenzaldehydes

ирования требуемого параметра при постоянных значениях других.

Водородный показатель (pH). Поскольку реакция образования диметилгидразонов является реакцией конденсации, и ионы водорода в ней принимают критически важное участие [24], было изучено влияние pH реакционной среды на выход соответствующих дериватов. В целях минимизации добавляемых объемов в процессе дериватизации жидкостей и разбавления пробы нужного значения рН добивались добавлением соответствующего концентрированного буферного раствора с большой буферной емкостью. На рис. 1 представлены зависимости выхода продукта реакции от рН. Растворы с концентрацией НДМГ 1 мг/л анализировали через 0,5, 6, 24 и 48 ч после приготовления реакционной смеси при температуре помещения (примерно 20 °C) и одинаковом мольном соотношении $n(\text{Pear}):n(\text{HДM}\Gamma)$, равном 60:1. Выход продукта реакции оценивали как отношение площади пика гидразона к максимальной зарегистрированной площади его пика среди всех экспериментальных точек.

В представленных зависимостях четко выделяются два локальных максимума выхода диметилгидразонов в диапазонах рН 5-7 и 9-10, причем в этих диапазонах наблюдаются как локальные максимумы скорости накопления дериватов (точка 0,5 ч), так и степени конверсии исходного НДМГ (точки 6, 24, 48 ч). Причиной этого, по всей видимости, может быть смена механизма кислотного катализа на основный в диапазоне рН 7-9. Лучшие характеристики реакции для всех исследованных реагентов обеспечивает ее проведение в слабощелочной среде (рН 9 – 10). Следует отметить, что согласно методикам [15, 16] реакции НДМГ с нитробензальдегидами проводили, напротив, в слабокислой среде (рН 5 – 7), а в слабощелочной реакцию даже не изучали. Уменьшение концентрации диметилгидразонов через 24 ч составило не более 5 %, а через 48 ч не более 10 %. Это говорит о том, что в этих условиях дериваты достаточно стабильны. Уменьшение концентрации диметилгидразонов со временем, вероятно, вызвано окислительно-восстановительными процессами. Дальнейшие исследования реакций дериватизации в работе проводили при рН 9, поскольку в этом случае реализуются наилучшие кинетические и термодинамические условия протекания реакции для обоих реагентов.

Концентрация реагента. Скорость практически любого химического процесса зависит от концентрации реагирующих веществ. Были изучены зависимости выхода гидразонов при времени протекания реакции 15 мин в условиях различного избытка реагентов (рис. 2). В соответствии с законом действующих масс, как и следовало ожидать, скорость образования диметилгидразонов растет с увеличением концентрации реагентов в системе, которая ограничена их максимальной растворимостью в реакционной сме-



Рис. 3. Зависимость выхода продукта реакции НДМГ с 2НБА (*a*) и 4НБА (*б*) (ϕ) от времени при разных температурах (pH 9, *C*(НДМГ) = 1 мг/л, *n*(НБА):*n*(НДМГ) = 300:1 (*a*); 150:1 (*б*); *n* = 3; *P* = 0,95)

Fig. 3. Dependence of the yield of UDMH reaction with 2NBA (*a*) and 4NBA (*b*) (φ) on the temperature and reaction time (pH 9, *C*(UDMH) = 1 mg/L, *n*(NBA): *n*(UDMH) = 300:1 (*a*); 150:1 (*b*); *n* = 3; *P* = 0.95)



Рис. 4. Наложение хроматограмм холостой пробы (1) с добавкой 2НБА (*a*) и 4НБА (*б*), реакционной смеси с НДМГ после завершения дериватизации (1 мг/л) (2) и раствора НДМГ (50 мкг/л) в условиях дериватизации без добавки реагента (3) (колонка — Luna SCX 250 × 4,6 мм, 10 мкм, подвижная фаза — 100 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор (pH 5,4) с добавкой 10 % об. ацетонитрила, скорость потока — 1,0 мл/мин, потенциал детектора — +1,3 В)

Fig. 4. Overlapped of chromatograms of the blank sample (1) added with 2NBA (*a*) and 4NBA (*b*), reaction mixture with UDMH (1 mg/L) after complete derivatization (2) and UDMH solution (50 µg/liter) under derivatization conditions without adding a reagent (3) (column — Luna SCX ($250 \times 4.6 \text{ mm}$, 10 µm), mobile phase — 100 mM ammonium acetate buffer solution (pH 5.4) with 10 vol.% acetonitrile, flow rate — 1.0 ml/min, detector potential — +1.3 V)

си. Эти значения концентраций реагентов были выбраны для дериватизации.

Температура. Температура — один из самых важных параметров любого процесса. Было изучено влияние температуры на выход диметилгидразонов во времени. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости выхода продукта реакции НДМГ с нитробензальдегидами от времени для разных температур.

Реакция ожидаемо протекает быстрее при повышенных температурах, однако термическое воздействие приводит к уменьшению выхода диметилгидразонов, что связано с разрушением гидразонов и/или исходных веществ в результате ускорения побочных процессов (вероятно, окислительно-восстановительной природы) в реакционной смеси. По этой причине комнатная температура была выбрана как оптимальная для проведения дериватизации. Время проведения реакции для 2НБА и 4НБА составило 60 и 45 мин соответственно (точка выхода кривой на «плато» — выход деривата >98 %).

Ионохроматографический анализ. Для подтверждения количественного протекания реакции по отсутствию НДМГ в реакционной смеси проводили ее ионохроматографический анализ в выбранных условиях дериватизации в соответствии с методикой [6]. Предел обнаружения НДМГ составлял 10 мкг/л. На рис. 4 представлены наложения экспериментальных хроматограмм реакционной смеси с концентрацией НДМГ 1 мг/л, холостой пробы с добавкой реагента и раствора НДМГ (50 мкг/л) в аналогичных условиях дериватизации без добавки реагента.

В реакционных смесях НДМГ не был обнаружен (<10 мкг/л): это говорит о том, что в выбранных условиях реакция НДМГ с нитробензальдегидами протекает количественно (>99 %).



Рис. 5. Зависимость выхода продукта реакции НДМГ с 2НБА (*a*) и 4НБА (*б*) в присутствии и без добавления ДДСН от времени (pH 9, $C(HДМ\Gamma) = 1 \text{ мг/л}, T = 20 \text{ °C}, n(HБА):n(HДМ\Gamma) = 300:1 ($ *a*); 150:1 (*b*); <math>n = 3; P = 0.95)

Fig. 5. Time dependence of the yield of UDMH reaction with 2NBA (*a*) or 4NBA (*b*) with and without SDS added (pH 9, $C(\text{UDMH}) = 1 \text{ mg/L}, T = 20^{\circ}\text{C}, n(\text{NBA}):n(\text{UDMH}) = 300:1 (a); 150:1 (b); n = 3; P = 0.95)$

Дериватизация с применением мицеллярного катализа

Концентрация ПАВ. ДДСН относится к семейству сульфоанионных ПАВ и в водной среде образует прямые мицеллы. Однако существование мицелл в растворе возможно только при определенных условиях, а именно, при концентрации ПАВ выше пороговой (критической) концентрации мицеллообразования (ККМ). Поэтому изучили влияние концентрации ДДСН в растворе на выход диметилгидразона 2НБА за 10 мин протекания реакции. Значения выхода реакции (%) при различных концентрациях ДДСН (рН 9, C(НДМГ) = 1 мг/л, n(2НБА):n(НДМГ) = 300:1,T = 20 °C, время воздействия ультразвука 5 мин;<math>n = 3; P = 0.95) приведены ниже:

C(ДДСH), ммоль/л	φ, %
8,7	36 ± 2
43,3	55 ± 2
86,7	58 ± 3
173,4	58 ± 2

По данным работы [25] известно, что 1-я ККМ и 2-я КММ для ДДСН равны 8,3 ммоль/л и примерно 80 ммоль/л соответственно. При концентрации ДДСН около 90 ммоль/л достигается максимальная скорость образования гидразона, что соответствует 2-й ККМ. При дальнейшем увеличении концентрации ДДСН выход продукта дериватизации не меняется. Поэтому эта концентрация ДДСН была выбрана для дальнейших исследований.

Время ультразвукового воздействия. Было выдвинуто предположение, что увеличение времени воздействия ультразвука на пробу с ПАВ может способствовать более выраженному проявлению эффекта мицеллярного катализа вследствие большего диспергирования агрегатов молекул ПАВ и, как следствие, — более быстрому достижению термодинамического равновесия мицеллообразования. Для проверки этой гипотезы каждый образец выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 1, 3, 5 и 10 мин, после чего добавляли реагент для дериватизации и анализировали методом ВЭЖХ-СФ через 10 мин. Значения выхода диметилгидразона 2НБА при различном времени ультразвукового воздействия (рН 9, $C(HДМ\Gamma) = 1 \text{ мг/л}, n(2HБА):n(HДМ\Gamma) = 300:1, T = 20 °C, C(ДДСН) = 86,7 ммоль/л, время реакции — 10 мин; <math>n = 3; P = 0,95$) приведены ниже:

Время УЗВ, мин	φ, %
1	57 ± 2
3	57 ± 3
5	58 ± 3
10	57 ± 2

Выявлено, что время ультразвукового воздействия не оказывает влияния на выход диметилгидразона. По всей видимости, 1 мин УЗВ достаточно для полного диспергирования ДДСН и достижения термодинамического равновесия мицеллообразования.

Кинетика реакции дериватизации в мицеллярной среде. Для оценки эффективности мицелл ДДСН в катализе реакции НДМГ с нитробензальдегидами изучили зависимость выхода диметилгидразона от времени ее проведения и сравнили полученную зависимость с аналогичной в условиях без ПАВ (рис. 5).

Из полученных данных можно сделать вывод, что мицеллярная среда оказывает заметное каталитическое действие на реакцию НДМГ с нитробензальдегидами. Для 2НБА реакция завершается примерно за 45 мин, а для 4НБА — за 30 мин. Таким образом, удалось сократить время проведения дериватизации на 15 мин с каждым из реагентов по сравнению с реакцией без применения мицеллярного катализа.

Анализ образцов воды. По результатам работы были выбраны условия дериватизации (табл. 1) с применением мицеллярного катализа, которые сочетаются с условиями ВЭЖХ-СФ определения производного.

Для оценки метрологических характеристик и апробации предложенного подхода ВЭЖХ-СФ с предварительной дериватизацией в условиях мицеллярного катализа (табл. 2) проводили анализ образцов природной воды (оз. Имандра, Мурманская обл.) с известной добавкой НДМГ. Аналитическим сигналом при построении градуировочной зависимости служила площадь пика соответствующего диметилгидразона. Предел обнаружения оценивали по отношению S/N = 3. Правильность предложенного подхода подтверждали методом «введено – найдено». Сходимость рассчитывали по трем параллельным результатам определения НДМГ в пробе, полученным в течение одного дня.

Разработанные подходы характеризуются приемлемой правильностью, воспроизводимостью и чувствительностью, а также широкими линейными диапазонам определяемых концентраций.

В табл. 3 представлено сравнение разработанных подходов с уже известными в литературе. В работе [15] несмотря на использование чувствительного МСД в режиме мониторинга множественных реакций было получено достаточно высокое значение нижней границы определяемых концентраций (С_н) НДМГ после дериватизации с 2НБА и узкий ЛДОК. Авторы работы [16] сообщали об отсутствии линейности на уровне концентраций ниже 100 мкг/л, а указанный предел обнаружения был достигнут только с использованием стандартного образца диметилгидразона 4НБА. Такие результаты можно объяснить не самым лучшим выбором условий дериватизации. В обоих случаях использовали слабокислую среду, тогда как проведение реакции в слабощелочной среде, реализованное в данной работе, выгоднее с точки зрения как кинетики, так и термодинамики дериватизации (см. рис. 1). При этом авторы проводили дериватизацию при повышенной температуре, что, как было показано, негативно сказывается на выходе продуктов реакций: соответствующие указанному времени на-

Таблица 1. Предложенные условия проведения дериватизации НДМГ

Table 1. Specified conditions for UDMH derivatization								
Реагент	λ, нм	pH	C(ДДСН), ммоль/л	$n(\text{HEA}):n(\text{HДM}\Gamma)$	<i>T</i> , °C	Время, мин		
2НБА	308	9	87	300:1	20 °C	45		
4НБА	394			150:1		30		

Таблица 2. Характеристики ВЭЖХ-СФ определения НДМГ в природной воде с предварительной дериватизацией нитробензальдегидами

Table 2.	Characteristics	of HPLC-UV	determination of	of UDMH ii	n natural	water with	n preliminary	derivatization	with nitro-
benzaldeh	ydes								

Реагент	Линейный диапазон определяемых кон- центраций, мкг/л	S = kC + a	R^2	$C_{\min},$ мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л (n = 3, P = 0,95)	s_r
2НБА	7 - 1000	$S = (0,745 \pm 0,009)C$	0,9997	3	7	$7,5 \pm 1,7$	0,09
					250	245 ± 12	0,02
4НБА	5 - 1000	$S = (0,954 \pm 0,005)C$	0,9999	1,5	5	$5,4 \pm 1,4$	0,1
					250	255 ± 24	0,04

Таблица 3. Результаты определения НДМГ в воде различными аналитическими методами с предварительной дериватизацией нитробензальдегидами

Table 3. Comparison of analytical methods for the determination of UDMH in water with preliminary derivatization with nitrobenzaldehydes

Реагент	Условия	Метод	ЛДОК, мкг/л	C_{\min} , мкг/л	Источник
2НБА	рН 5,5, 45 мин, 75 °С	ВЭЖХ-МС/МС	10 - 200	—	[15]
	рН 9, ДДСН, 45 мин, 20 °С	ВЭЖХ-СФ	7 - 1000	3	Данная работа
4НБА	рН 5,5, 15 мин, 75 °С	ВЭЖХ-СФ	120 - 600	2,4 (0,04 мкмоль/л)	[16]
	рН 9, ДДСН, 30 мин, 20 °С	ВЭЖХ-СФ	5 - 1000	1,5	Данная работа

гревания выходы будут менее 40 % в первом случае и 75 % — во втором (см. рис. 3).

Заключение

Таким образом, изучены закономерности реакций дериватизации НДМГ с нитробезальдегидами и найдены оптимальные условия их проведения. Впервые для дериватизации НДМГ были применены слабощелочная среда (рН 9) и мицеллярный катализ. Доказан и успешно применен эффект ускорения реакций образования диметилгидразонов в присутствии анионного ПАВ — ДДСН. Это позволило не только значительно сократить общее время определения, что крайне важно в рутинном анализе, но и обеспечить образование производных при низких концентрациях НДМГ, а также существенно уменьшить нижнюю границу определяемых концентраций. Предложены комбинированные подходы проведения дериватизации в мицеллярной среде с 2НБА и 4НБА с последующим ВЭЖХ-СФ определением. Разработанные методики просты, не требуют проведения трудоемких стадий концентрирования и выделения веществ, использования труднодоступных реагентов и оборудования, характеризуются приемлемой правильностью, воспроизводимостью и чувствительностью, а также широким линейным диапазоном определяемых концентраций. Применение мицеллярного катализа весьма перспективно как для совершенствования уже известных, так и в разработке новых способов определения НДМГ и других гидразинов. В перспективе разработанные методики могут быть распространены на анализ не только вод, но и любых водных матриц, в том числе кислотных вытяжек и отгонов НДМГ из почв, а также смывов с поверхностей и отгонов из строительных материалов.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90120.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Schmidt E. W. Hydrazine and its Derivatives. 2nd edition. NY: John Wiley & Sons, Inc, 2001. 2121 p.
- Братков А. А., Серегин Е. П., Горенков А. Ф. Химмотология ракетных и реактивных топлив. — М.: Химия, 1987. — 301 с.
- Carlsen L., Kenessov B. N., Batyrbekova S. Y., et al. Assessment of the mutagenic effect of 1,1-dimethyl hydrazine / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2009. Vol. 28. N 3. P. 448 – 452. DOI: 10.1016/j.etap.2009.08.004.

- Адушкин В. В., Александров Э. Л., Бурчик В. Н. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду. — М.: Анкил, 2000. — 640 с.
- 5. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2735-10. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептила) в почве. 2010.
- Смоленков А. Д., Смирнов Р. С., Родин И. А. и др. Влияние условий пробоподготовки на определение валовой концентрации несимметричного диметилгидразина в почвах / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. №. 1. С. 9 16.
- 7. Пономаренко С. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методом ион-парной хроматографии / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 3. С. 185 192.
- Kosyakov D. S., Pikovskoi I. I., Ul'yanovskii N. V., Kozhevnikov A. Y. Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection / Int. J. Environ. Anal. Chem. 2017. Vol. 97. N 4. P. 313 – 329. DOI: 10.1080/03067319.2017.1309036.
- 9. Смоленков А. Д., Родин И. А., Шпигун О. А. Спектрофотометрические и флуориметрические методы определения гидразина и его метилированных аналогов / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 2. С. 133 – 149.
- Смоленков А. Д. Хроматографические методы определения гидразина и его полярных производных / Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. № 4. С. 334.
- Елизарова Г. Л., Матвиентко Л. Г., Пестунова О. П. и др. Каталитическое окисление 1,1-диметилгидразина кислородом воздуха в разбавленных водных растворах / Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 1. С. 49 – 55.
- 12. Абилев М. Б., Кенесов Б. Н., Батырбекова С. Е. Газохроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции с дериватизацией / Вестн. КазНУ. Серия химическая. 2014. Т. 75. № 3. С. 91 – 102. DOI: 10.15328/chemb_2014_391-102.
- Osipenko S. V., Smirnov R. S., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Highly sensitive determination of 1,1-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with precolumn derivatization by phenylglyoxal / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 13. P. 1228 – 1232. DOI: 10.1134/S1061934816130098.
- Cathum S., Atamaniouk V., Ananieva L., et al. Gas chromatography-mass spectrometric determination of unsymdimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes / Can. J. Chem. Eng. 1998. Vol. 76. N 3. P. 680 – 685. DOI: 10.1002/cjce.5450760340.
- An Z., Li P., Zhang X., Liu L. Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC-MS/MS / J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2014. Vol. 37. N 9. P. 1212 – 1225. DOI: 10.1080/10826076. 2012.745147.
- Денисов А. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Определение 1,1-диметилгидразина методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием в виде производного с 4-нитробензальдегидом / Журн. аналит. химии. 2004. Vol. 59. N 5. P. 511 515.
- Feng C., Liao Q., Wang L. Determination of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil by gas chromatography-mass spectrometry with the pretreatment of alkaline distillation and ultrasonic derivatization / Chin. J. Anal. Chem. 2016. Vol. 44. N 9. P. 1425 – 1431.
- Косяков Д. С., Амосов А. С., Ульяновский Н. В. и др. Спектрофотометрическое определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с предварительной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 145 – 152. DOI: 10.1134/ S106193481702006X.
- Амосов А. С., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Шпигун О. А. Одновременное определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина методом высокоэф-

фективной жидкостной хроматографии с пред- и постколоночной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 389 – 396. DOI: 10.1134/ S1061934818050027.

- Lunne G., Sansone E. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine in aqueous solution with air and hydrogen peroxide / Chemosphere. 1994. Vol. 29. N 7. P. 1577 – 1590. DOI: 10.1016/0045-6535(94)90287-9.
- Smolenkov A. D., Rodin I. A., Shpak A. V., Shpigun O. A. 1-Formil-2,2- dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine / Int. J. Environ. Anal. Chem. 2007. Vol. 87. N 5. P. 351 – 359. DOI: 10.1080/ 03067310601068882.
- Dwars T., Paetzold E., Oehme G. Reactions in micellar systems / Angew. Chem., Int. Ed. 2005. Vol. 44. N 44. P. 7174 – 7199. DOI: 10.1002/anie.200501365.
- Yatsimirsky A. K., Yatsimirskaya N. T., Kashina S. B. Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine / Anal. Chem. 1994. Vol. 66. N 14. P. 2232 – 2239. DOI: 10.1021/ac00086a006.
- Sayer J. M., Peskin M., Jencks W. P. Imine-forming elimination reactions. I. General base acid catalysis and influence of the nitrogen substituent on rates and equilibria for carbinolamine dehydration / J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. N 13. P. 4277 – 4287. DOI: 10.1021/ja00794a600.
- Miura M., Kodama M. The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. I. Conductivity / Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. Vol. 45. N 2. P. 428 431. DOI: 10.1246/bcsj.45. 428.

REFERENCES

- Schmidt E. W. Hydrazine and its Derivatives. 2nd edition. NY: John Wiley & Sons, Inc, 2001. — 2121 p.
- Bratkov A. A., Seregin E. P., Gorenkov A. F. Chemotology of rocket and jet fuels. — Moscow: Khimiya, 1987. — 301 p. [in Russian].
- Carlsen L., Kenessov B. N., Batyrbekova S. Y., et al. Assessment of the mutagenic effect of 1,1-dimethyl hydrazine / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2009. Vol. 28. N 3. P. 448 – 452. DOI: 10.1016/j.etap.2009.08.004.
- 4. Adushkin V. V., Aleksandrov E. L., Burchik V. N. Ecological problems and risks of the effects of rocket and space technology on the natural environment. Moscow: Ankil, 2000. 640 p. [in Russian].
- GN (Hygienic Standards) 2.1.7.2735-10. Maximum permissible concentration (MPC) of 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) in soil. 2010 [in Russian].
- Smolenkov A. D., Smirnov R. S., Rodin I. A., et al. Effect of sample preparation conditions on the determination of the total concentrations of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 1. P. 6 – 13. DOI: 10.1134/S1061934812010157.
- Ponomarenko S. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine and its decomposition products using ion-pair chromatography / Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. Vol. 50. N 3. P. 147 – 153.
- Kosyakov D. S., Pikovskoi I. I., Ul'yanovskii N. V., Kozhevnikov A. Y. Direct determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine by zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography with amperometric detection / Int. J. Environ. Anal. Chem. 2017. Vol. 97. N 4. P. 313 – 329. DOI: 10.1080/03067319.2017.1309036.
- Smolenkov A. D., Rodin I. A., Shpigun O. A. Spectrophotometric and fluorometric methods for the determination of hydrazine and its methylated analogues / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 2. P. 98 – 113. DOI: 10.1134/S1061934812020116.
- Smolenkov A. D. Chromatographic methods of determining hydrazine and its polar derivatives / Rev. J. Chem. 2012. Vol. 2. N 4. P. 329 – 354. DOI: 10.1134/S2079978012040048.

- Elizarova G. L, Matvientko L. G, Pestunova O. P., et al. Catalytic oxidation of 1,1-dimethylhydrazine with air in diluted aqueous solutions / Kinet. Catal. 1998. Vol. 39. N 1. P. 49 – 55.
- Abilev M. B., Kenesov B. N., Batyrbekova S. E. Gas chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water samples by solid-phase microextraction with derivatization / Chem. Bull. Kaz. Natl. Univ. 2014. Vol. 75. N 3. P. 91 – 102. DOI: 10.15328/chemb_2014_391-102 [in Russian].
- Osipenko S. V., Smirnov R. S., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Highly sensitive determination of 1,1-dimethylhydrazine by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with precolumn derivatization by phenylglyoxal / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 13. P. 1228 – 1232. DOI: 10.1134/S1061934816130098.
- Cathum S., Atamaniouk V., Ananieva L., et al. Gas chromatography-mass spectrometric determination of unsymdimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes / Can. J. Chem. Eng. 1998. Vol. 76. N 3. P. 680 – 685. DOI: 10.1002/cjce.5450760340.
- An Z., Li P., Zhang X., Liu L. Simultaneous determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in rat plasma by LC-MS/MS / J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2014. Vol. 37. N 9. P. 1212 – 1225. DOI: 10.1080/10826076. 2012.745147.
- Denisov A. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of 1,1-dimethylhydrazine by reversed-phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection as a derivative with 4-nitrobenzaldehyde / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 5. P. 452 – 456. DOI: 10.1023/B:JANC. 0000026237.44977.04.
- Feng C., Liao Q., Wang L. Determination of unsymmetrical dimethylhydrazine in soil by gas chromatography-mass spectrometry with the pretreatment of alkaline distillation and ultrasonic derivatization / Chin. J. Anal. Chem. 2016. Vol. 44. N 9. P. 1425 – 1431.
- Kosyakov D. S., Amosov A. S., Ul'yanovskii N. V., et al. Spectrophotometric determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 2. P. 171 – 177. DOI: 10.1134/S106193481702006X.
- Amosov A. S., Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Shpigun O. A. Simultaneous Determination of Hydrazine, Methylhydrazine, and 1,1-Dimethylhydrazine by High-Performance Liquid Chromatography with Pre-and Post-Column Derivatization by 5-Nitro-2-Furaldehyde / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 5. P. 497 – 503. DOI: 10.1134/S1061934818050027.
- Lunne G., Sansone E. Oxidation of 1,1-dimethylhydrazine in aqueous solution with air and hydrogen peroxide / Chemosphere. 1994. Vol. 29. N 7. P. 1577 – 1590. DOI: 10.1016/0045-6535(94)90287-9.
- Smolenkov A. D., Rodin I. A., Shpak A. V., Shpigun O. A. 1-Formil-2,2- dimethylhydrazine as a new decomposition product of 1,1-dimethylhydrazine / Int. J. Environ. Anal. Chem. 2007. Vol. 87. N 5. P. 351 – 359. DOI: 10.1080/ 03067310601068882.
- Dwars T., Paetzold E., Oehme G. Reactions in micellar systems / Angew. Chem., Int. Ed. 2005. Vol. 44. N 44. P. 7174 – 7199. DOI: 10.1002/anie.200501365.
- Yatsimirsky A. K., Yatsimirskaya N. T., Kashina S. B. Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine / Anal. Chem. 1994. Vol. 66. N 14. P. 2232 – 2239. DOI: 10.1021/ac00086a006.
- Sayer J. M., Peskin M., Jencks W. P. Imine-forming elimination reactions. I. General base acid catalysis and influence of the nitrogen substituent on rates and equilibria for carbinolamine dehydration / J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. N 13. P. 4277 4287. DOI: 10.1021/ja00794a600.
- Miura M., Kodama M. The second CMC of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate. I. Conductivity / Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. Vol. 45. N 2. P. 428 431. DOI: 10.1246/bcsj.45. 428.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-24-29

ЭКСПРЕСС-МЕТОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ МОЛИБДЕНА

© Валерия Николаевна Таланова*, Ольга Леонтьевна Лепендина, Динара Хасановна Китаева, Анастасия Георгиевна Буяновская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Статья поступила 29 октября 2019 г. Поступила после доработки 16 декабря 2019 г. Принята к публикации 22 января 2020 г.

В связи с расширением работ по синтезу и исследованию структуры новых интеркаляционных соединений на основе дисульфида молибдена с включенными в его слоистые структуры разнообразными органическими молекулами возникает необходимость в быстром проведении анализа этих соединений на содержание молибдена с возвращением образцов исследователям. В настоящей работе предложена экспресс-методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) этих соединений насыпным способом в области содержаний молибдена 28 – 50 %. Аналитический сигнал измеряли на длине волны линии МоКа с использованием спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss, Германия; рентгеновская трубка с Rh-анодом; 35 кВ, 15 мА). Содержание молибдена рассчитывали по выведенному уравнению связи, погрешность определения — ±2,5 % Мо (абс.). В отличие от традиционно используемой в лаборатории методики анализа по способу внешнего стандарта с разбавлением предлагаемая методика при удовлетворительной точности позволяет сократить время анализа с ~100 мин до ~20 мин, при этом материал образца сохраняется и может быть возвращен для дальнейших исследований. Правильность методики подтверждена для партии соединений сравнением с результатами РФА по методу с разбавлением.

Ключевые слова: элементный анализ; рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; РФА; насыпной экспресс-анализ; интеркаляционные соединения; молибден.

RAPID X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF INTERCALATION COMPOUNDS FOR MOLYBDENUM CONTENT

© Valeria N. Talanova*, Olga L. Lependina, Dinara Kh. Kitaeva, Anastasiya G. Buyanovskaya

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Conpounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), 28, ul. Vavilova, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Received October 29, 2019. Revised December 16, 2019. Accepted January 22, 2020.

Expansion of the works on the synthesis and study of the structure of new intercalation compounds based on molybdenum disulfide (MD)with various organic molecules inclusions in the layered structures, entails the necessity of developing methods for rapid analysis of those compounds for molybdenum content. We developed a rapid method of RF analysis of such compounds using in bulk method in the range of 28 - 50% Mo content. Analytical signals were measured for MoKa line on a VRA-30 spectrometer ("Karl Zeiss," Jena Germany, X-ray tube with Rh-anode operated in the mode of 35 kV, 15 mA). The molybdenum content is calculated using the derived constraint equation, the error of determination is $\pm 2.5\%$ Mo (abs.). In contrast to the traditional methods of external standard method with dilution used in the laboratory practice, the proposed method provides a satisfactory accuracy and reduces the duration of analysis from ~100 to ~20 min, the sample material being kept safe for further studies. Correctness of the method was confirmed for the batch of compounds by comparison of the obtained results and the data of XRF analysis with the dilution procedure.

Keywords: elemental analysis; X-ray spectral fluorescence analysis; XRF; bulk express analysis; intercalation compounds; molybdenum.

Введение

В последние годы возросло чило работ, посвященных синтезу и исследованию структуры новых интеркаляционных соединений на основе дисульфида молибдена с включенными в его слоистые структуры органическими молекулами [1-4]. В процессе синтеза возникает необходимость в быстром проведении анализа полученных соединений на содержание молибдена с возвращением образцов для дальнейших исследований.

Одним из методов элементного анализа является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [5–7], позволяющий определять широкий круг элементов в разнообразных природных объектах: минералах, рудах, почвах, продуктах питания, живых организмах и др. [8–14].

В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения металлов в составе новых синтезируемых металлоорганических соединений (МОС) традиционно используют РФА по способу внешнего стандарта с 100 – 200-кратным разбавлением микропробы (3 – 10 мг) эмульсионным полистиролом (ПС) [15 – 18]. Разбавление приводит к получению однотипных по составу органических матриц (ПС содержит ~98 % углерода). Образцы-излучатели, спрессованные под одинаковым давлением, соответствуют практически всем требованиям сравнительной РФ-спектрометрии: однородность распределения вещества пробы и постоянная по всей облучаемой поверхности плотность. Диапазон содержаний металлов в образцах-излучателях составляет от 0,005 до 0,5 %. Условия разбавления позволяют нивелировать матричные эффекты при анализе веществ разного элементного состава и работать по одному стандарту в области линейной зависимости измеряемого сигнала от концентрации определяемого элемента. Продолжительность анализа — около 1,5 ч, при этом проба расходуется и не возвращается.

Цель настоящей работы — исследование возможности проведения рентгенофлуоресцентного экспресс-анализа данных интеркаляционных соединений в области содержаний молибдена 28 – 50 % с возможностью возвращения материала исследователям.

Экспериментальная часть

Аппаратура и условия анализа. В работе использовали спектрометр VRA-30 (Carl Zeiss, Германия). Рентгеновскую флуоресценцию возбуждали с помощью рентгеновской трубки с родиевым анодом в режиме 30 кВ, 15 мА. Образец облучали снизу. Использовали кристалл-анализатор LiF 200; коллиматор 0,17°; сцинтилляционный детектор SD, измерения проводили на воздухе, время счета импульсов составляло 10 с. В качестве аналитической использовали линию МоКα_{1,2}, угол максимума пика линии — 20,28° (в дальнейшем аналитическую линию будем обозначать МоКα, не подчеркивая значками 1, 2 ее дублетный характер).

Подготовка проб и рентгенофлуоресцентное определение молибдена с применением внешнего стандарта и разбавлением. Для подготовки проб брали микронавески анализируемого соединения массой 5 – 10 мг $(m_{\rm B})$ на весах Mettler Toledo XP6 (точность взвешивания 0,001 мг) и 980 – 990 мг эмульсионного полистирола марки ПСЭ-1 ($m_{\rm nc}$) на весах Mettler Toledo AB 265-S (точность взвешивания 0,01 мг). Навески переносили в яшмовые ступки, тщательно перемешивали с добавлением 2 – 3 мл этилового спирта, высушивали на воздухе и прессовали в пресс-форме диаметром 20 мм под давлением 10 т. Полученные анализируемые образцы (АО) маркировали с указанием на них шифра вещества, символа определяемого элемента и рассчитанного по массам навесок коэффициента разбавления

$$K_{\text{pas6}} = (m_{\text{B}} + m_{\text{IIC}})/m_{\text{B}}.$$
 (1)

Стандартный образец молибдена (CO) для калибровки спектрометра готовили по той же методике, смешивая полистирол с навеской химически чистого дисульфида молибдена. Содержание молибдена в CO — 0,357 ± 0,002 %. Фоновый образец (ФО) готовили из навески чистого полистирола (около 1 г).

Для размещения образцов в держателе спектрометра использовали медные вкладыши с диаметром окна 18 мм. Измеряли по 2 – 3 раза число импульсов N МоКа за 10 с облучения анализируемого, фонового и стандартного образцов. Для снижения погрешности, вызываемой неоднородностью образцов, их экспонировали с обеих сторон с вращением [16]. Аналитический сигнал (AC) для AO и CO представляет собой разность средних значений:

$$AC(AO) = N \operatorname{Mo}K\alpha(AO) - N \operatorname{Mo}K\alpha(\Phi O),$$

 $AC(CO) = N MoK\alpha(CO) - N MoK\alpha(\Phi O).$

Рассчитывали удельную интенсивность N_S для стандартного образца

$$N_S \text{ MoK}\alpha = \text{AC(CO)}/0,357 \%,$$
 (2)

искомое содержание молибдена в веществе находили из соотношения

$$\omega(\text{Mo}), \% = K_{\text{pas6}} \operatorname{AC}(\text{AO}) / N_S \operatorname{Mo}K\alpha.$$
(3)

Время, затрачиваемое на анализ, составляет около 100 мин (взвешивание навесок анализируемого вещества и полистирола для двух образцов-излучателей — ~30 мин, перемешивание в



Зависимость аналитического сигнала от массы загруженного образца (№ 5), содержащего 50,2 % молибдена

Dependence of the analytical signal on the weight of the loaded sample (No. 5) with a molybdenum content of 50.2%

яшмовых ступках с этиловым спиртом — ~10 мин, высушивание на воздухе — ~30 мин, измерение интенсивностей — ~20 мин, расчет концентраций — ~10 мин).

Подготовка проб и рентгенофлуоресцентное определение молибдена насыпным способом без разбавления. Навеску ~30 мг порошкообразного вещества (весы Mettler Toledo AB 265-S) помещали в кювету-пяльцы диаметром 1 см с дном из тонкой органической пленки (майлар) толщиной 6 мкм. Для равномерного распределения частиц по поверхности дна чашечки ее потряхивали, поднимая и опуская на поверхность при незначительном повороте по кругу. Визуально установлено, что полное равномерное заполнение дна достигается при массах более 20 мг. Перераспределение порошка проводили 3 раза, каждый раз дважды измеряли число импульсов за 10 с облучения образца. Для установки кюветы в спектрометр использовали специальные вкладыши из алюминия. Фон измеряли, отступив от угла максимума пика (20,28°) на 1 градус в каждую сторону, и вычисляли среднее значение. Время, затра-

Таблица 1. Содержание молибдена в образцах сравнения, определенное методом РФА по способу с разбавлением (n = 4; f = 3; P = 0.95)

Table 1. The molybdenum content in the reference samples, determined by the method of XRF analysis with the dilution (n = 4; f = 3; P = 0.95)

Номер образца	ω (Mo), %	Стандартное отклонение S, % (абс.)	Полуширина дове- рительного интер- вала Δ, % (абс.)
1	28,5	0,46	0,7
2	33,0	0,59	0,9
3	45,5	0,42	0,7
4	48,7	0,50	0,8
5	50,2	$1,32^{*}$	2,1

* Более высокие значения *S* и Δ для OC № 5 могут быть связаны с особенностями структуры вещества и неоднородной поверхностной плотностью таблетированных образцов.

чиваемое на анализ, составляет около 20 мин (взвешивание — ~5 мин, сборка кюветы-пяльцев, равномерное распределение вещества по ее дну и измерения — ~10 мин, расчет концентраций — ~5 мин).

Обсуждение результатов

Для РФ-анализа на содержание молибдена углеродсодержащих интеркалляционных соединений насыпным способом нет стандартных образцов, поэтому в качестве образцов сравнения (OC) выбрали несколько веществ этого класса, содержание Мо в которых было определено ранее методом РФА с разбавлением с использованием CO 0,357 % Мо. Содержание Мо в ОС представлено в табл. 1.

Для проверки возможности безнавесочного анализа определили толщину насыщенного слоя. Предварительные расчеты по известным формулам [6, 7, 19] показали, что для обеспечения насыщенного слоя при содержаниях молибдена 50 – 60 % необходимо иметь более 40 мг материала, загружаемого в кювету диаметром 1 см, а для образцов с содержанием молибдена 35 – 40 % более 80 мг.

Расчеты были проверены экспериментально на примере ОС № 5, содержащего 50,2 % молибдена. На рисунке представлена зависимость АС от массы загруженного материала: видно, что вплоть до 60 мг насыщения слоя не достигается.

Поскольку масса предоставляемых для анализа образцов, как правило, не превышала 40 мг, выбрали массу 30 мг, поэтому взвешивание при работе необходимо.

В целях получения рабочего уравнения для анализа насыпным способом в кюветы-пяльцы загружали по ~30 мг образцов сравнения (ОС) и измеряли N МоКа. Уравнение градуировочной характеристики для определения 28 – 50 %, построенной для пяти ОС (проводили по 3 параллельных определения для каждого), имеет вид: y = 3,1169x + 33,551 ($R^2 = 0,9814$). Стандартное отклонение параметров уравнения: $S_a = 0,16, S_b = 6,60$; критерии значимости параметров:

$$t_a = a/S_a = 19,5 > t_{\text{табл}}; t_b = b/S_b = 5,08 > t_{\text{табл}}$$

 $(t_{\text{табл}} = 3,18$ для $\alpha = 0,05, f = 3),$

следовательно, параметры а и b значимы.

Доверительные интервалы определения параметров:

$$\Delta a = S_a t_{P,f} = 0,51; \ \Delta b = S_b t_{P,f} = 21,00,$$

где коэффициент Стьюдента t = 3,18 для P = = 0,95; f = 3 [20].

Исследовали влияние вариации массы образца в пределах 1 мг на результаты определения молибдена при анализе насыпным способом. Для этого в кюветы-пяльцы многократно загружали 30 ± 1 мг ОС № 5, измеряли аналитический сигнал (*N* Мо*K*α) и вычисляли содержание Мо по уравнению (табл. 2).

Полученное значение стандартного отклонения S = 0,75 % (абс.) свидетельствует о малой случайной погрешности приготовления насыпного излучателя.

Для проверки возможности использования полученного уравнения для расчета содержания молибдена партию синтезированных веществ проанализировали двумя способами: традиционно используемым в лаборатории методом разбавления и насыпным методом. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Из табл. З видно, что метрологические характеристики результатов определения Мо насыпным методом, рассчитанные с учетом погрешностей параметров уравнения связи (4) [21, с. 31], для АО № 2 – 7 имеют близкие значения: $S \approx$ $\approx 0.8 \%$, $S_r \approx 1.6 \%$, $\Delta \approx 2.5 \%$, $\Delta_r \approx 5.3 \%$, исключение составляет АО № 1.

В случае метода разбавления $S \approx 0,5$ %, $S_r \le 1,6$ %, $\Delta \approx 0,8$ %, $\Delta_r \le 2,5$ % (за исключением AO № 7).

Для оценки правильности методики [7, с. 171] рассчитали расхождение результатов, полученных двумя методами (см. табл. 3). Вычисленное по этим данным значение *t*-критерия ($S_d = 1,49$, t = 0,43) ниже табличного ($t_{\text{табл}} =$ = 2,45) при $\alpha = 0,05$, f = 6. Следовательно, результаты двух методов согласуются между собой.

Несмотря на меньшую точность по сравнению с методом разбавления, учитывая быстроту, возможность возврата материала и удовлетворительную погрешность определения (±2,5 % Мо), при наличии 30 мг вещества насыпной способ Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного определения Мо в ОС № 5 насыпным способом

Table 2. The results of XRF determination of Mo in reference sample No. 5

Номер	m, мг	N MoKa,	ω (Mo), %
определения		TBIC, MMIII,	
1	30,85	194,2	51,8
2	30,31	194,2	51,8
3	30,80	196,5	52,6
4	30,95	192,9	51,3
5	29,97	198,4	53,2
6	29,69	193,3	51,5
7	29,08	196,2	52,5
8	30,18	196,8	52,7
9	30,20	190,1	50,4
10	29,65	192,9	51,3
11	29,28	195,4	52,2
12	29,02	196,1	52,4
Среднее		194,9	52,0
<i>S</i> , % (абс.)		2,2	0,75

РФА можно использовать в процессе научных исследований.

Заключение

Таким образом, разработана экспресс-методика рентгенофлуоресцентного определения молибдена в интеркаляционных соединениях, позволяющая сократить время анализа в 5 раз (до ~20 мин). Материал образца сохраняется и после анализа может быть возвращен исследователям. Правильность методики подтверждена сравнением с результатами, полученными с использованием метода разбавления.

Таблица 3. Результаты рентгенофлуоресцентного определения молибдена в партии интеркаляционных соединений при различных способах анализа образцов

Table 3. The results of determination of the molybdenum content in the batch of intercalation compounds for different methods of analysis

Номер	Шифр	Насыпной метод		Метод разбавления				Расхождение результатов, $d = \omega_1 - \omega_2, \%$			
AO	AO	$ \begin{split} & \omega_1 (\mathrm{Mo}) \pm \Delta, \\ & \% (n=3) \end{split} $	S,%	S_r , %	$\Delta_r,\%$	$ \begin{split} & \omega_2 (\mathrm{Mo}) \pm \Delta, \\ & \% (n=4) \end{split} $	S,%	$S_r, \%$	Δ_r , %	d	d^2
1	2098a	$27,8 \pm 2,8$	0,88	3,1	9,8	$28,5 \pm 0,7$	0,46	1,6	2,5	-0,7	0,49
2	2095a	$44,9 \pm 2,4$	0,74	1,6	5,3	$45,0\pm0,7$	0,42	0,9	1,6	0	0
3	2097в	$48,3 \pm 2,5$	0,78	1,7	5,5	$45,5 \pm 0,7$	0,42	0,9	1,5	2,8	7,84
4	2098в	$48,6 \pm 2,5$	0,78	1,6	5,2	$48,5 \pm 0,8$	0,50	1,0	1,6	0,1	0,01
5	1948a	$44,2 \pm 2,3$	0,74	1,6	5,1	$45,3 \pm 0,7$	0,44	1,0	1,5	$^{-1,1}$	1,21
6	1965в	$47,7\pm2,5$	0,77	1,6	5,1	$48,7 \pm 0,8$	0,50	1,0	1,6	-1,0	1,00
7	1908в	$52,0\pm2,7$	0,84	1,7	$5,\!4$	$50,2 \pm 2,1$	1,32	2,6	4,2	1,8	3,24
									Сумма	1,7	13,79

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

- Головешкин А. С., Бушмаринов И. С., Корлюков А. А. и др. Атомное строение и связывающие взаимодействия в слоистом соединении дисульфида молибдена с катионами триметилфениламмония / Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 743 – 750. DOI: 10.1134/S0036023617060080.
- Ushakov I. E., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Hydrogen bond-driven self-assembly between single-layer MoS₂ and alkyldiamine molecules / Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. P. 5116 – 5123. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00551.
- Bushmarinov I. S., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Electrostatic Origin of Stabilization in MoS₂ — Organic Nanocrystals / J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7. N 24. P. 5162 – 5167. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02582.
- Golub A. S., Lenenko N. D., Zaikovskii V. I., et al. Modifying magnetic properties and dispersity of few-layer MoS₂ particles by 3d metal carboxylate complexes / Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 183. P. 457 – 466. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016. 09.001.
- Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: Гостехиздат, 1957. — 518 с.
- Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука. Физматлит, 1969. — 336 с.
- Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 207 с.
- Бахтияров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. — 132 с.
- Suvorova D. S., Khudonogova E. V., Revenko A. G. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200 – 208. DOI: 10.1002/xrs.2747.
- Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 12. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13.
- Шаранов П. Ю., Алов Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов металлургической промышленности / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 868 – 876. DOI: 10.1134/ S0044450218110129.
- 12. Кротова А. А., Приходько К. Я., Владимирова С. А., Филатова Д. Г. Определение никеля, цинка и кобальта в новых материалах состава Ni_xCO_{3-x}O₄ и Zn_xCO_{3-x}O₄ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. 1. С. 10 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-10-13.
- Малков А. В., Кожевников А. Ю., Косяков Д. С., Кошелева А. Е. Определение Ni, Со и Сu в морской воде методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии полного внешнего отражения / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 521 – 529. DOI: 10.7868/S004445021706010X.
- Ревенко А. Г., Шарыкина Д. С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 6 – 23. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015.
- Методы количественного элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельман — М.: Химия, 1987. — 293 с.
- 16. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Буяновская А. Г. и др. Причины погрешностей недеструктивного способа рентгенофлуоресцентного анализа малых проб с разбавлением твердым разбавителем при определении марганца в цимантренах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов.

2017. T. 83. Nº 10. C. 65 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-65-69.

- 17. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х. и др. Опыт использования программного обеспечения Альфа-VRA-30 для рентгенофлуоресцентного определения железа и цинка в металлоорганических соединениях и полимерах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 8. С. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-20-24.
- Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Кононкова Н. Н., Ромашова Т. В. О погрешности пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 218 – 225. DOI: 10.7868/S0044450217030082.
- Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 373 с.
- РМГ 76–2014. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2015. 110 с.
- Иняев И. В., Данилина Е. И. Метрологическая обработка результатов химического анализа. — Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2015. — 65 с.

REFERENCES

- 1. Goloveshkin A. S., Bushmarinov I. S., Korlyukov A. A., et al. Binuclear titanium chloride complexes with chiral tetraaryl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol ligands as *a* new type of catalysts of ethylene and propylene polymerization / Rus. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 6. P. 729 – 735. DOI: 10.1134/ S0036023617060080.
- Ushakov I. E., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Hydrogen bond-driven self-assembly between single-layer MoS₂ and alkyldiamine molecules / Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. P. 5116 – 5123. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00551.
- Bushmarinov I. S., Goloveshkin A. S., Lenenko N. D., et al. Electrostatic Origin of Stabilization in MoS₂ — Organic Nanocrystals / J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7. N 24. P. 5162 – 5167. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b02582.
- Golub A. S., Lenenko N. D., Zaikovskii V. I., et al. Modifying magnetic properties and dispersity of few-layer MoS₂ particles by 3d metal carboxylate complexes / Mater. Chem. Phys. 2016. Vol. 183. P. 457 – 466. DOI: 10.1016/j.matchemphys. 2016.09.001.
- Blokhin M. A. X-ray physics. Moscow: Gostekhizdat, 1957. — 518 p. [in Russian].
- Losev N. F. Quantitative X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Nauka. Fizmatlit, 1969. — 336 p. [in Russian].
- Losev N. F., Smagunova A. N. Fundamentals of X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 207 p. [in Russian].
- Bakhtiyarov A. V., Savel'ev S. K. X-ray fluorescence analysis of mineral raw materials. — St. Petersburg: Izd. SPb. Univ., 2014. — 132 p. [in Russian].
- Suvorova D. S., Khudonogova E. V., Revenko A. G. X-ray fluorescence determination of Cs, Ba, La, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200 – 208. DOI: 10.1002/xrs.2747.
- Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelshtein A. L. X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 12. P. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13 [in Russian].
- Sharanov P. Yu., Alov N. V. Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis of Solid Metallurgical Samples / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 11. P. 1085 – 1092. DOI: 10.1134/ S0044450218110129.
- Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G. Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on Ni_xCO_{3-x}O₄ and Zn_xCO_{3-x}O₄ by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray fluorescence / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part 1. P. 10 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-10-13 [in Russian].

- Malkov A. V., Kozhevnikov A. Y., Kosyakov D. S., Kosheleva A. E. Determination of Ni, Co, and Cu in seawater by total external reflection X-ray fluorescence spectrometry / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 6. P. 608 – 616. DOI: 10.7868/ S004445021706010X.
- Revenko A. G., Sharykina D. S. The application of X-ray fluorescence analysis to study the chemical compositions of tea and coffee samples / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 1. P. 6 – 23. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.015 [in Russian].
- Methods of quantitative elemental microanalysis / N. E. Gelman, ed. Moscow: Khimiya, 1987. 293 p. [in Russian].
 Talanova V. N., Lependina O. L., Buyanovskaya A. G.,
- Talanova V. N., Lependina O. L., Buyanovskaya A. G., et al. Sources of errors in nondestructive X-ray fluorescence analysis of small samples diluted with *a* solid diluent: XRF determination of Mn in cymantrenes / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 65 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-65-69 [in Russian].
- Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., et al. Experience in using Alpha-VRA-30 software for determination of iron and zinc content in organometallic compounds and polymers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 8. P. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-20-24 [in Russian].
- Kuz'mina T. G., Troneva M. A., Kononkova N. N., Romashova T. V. Error of sample preparation in pressing emitters for X-ray fluorescence analysis / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 3. P. 272 – 278. DOI: 10.7868/S0044450217030082.
- Blokhin M. A., Schweitzer I. G. X-ray spectral handbook. Moscow: Nauka, 1982. — 373 p. [in Russian].
- RMG 76–2014. GSI. Internal quality control of quantitative chemical analysis results. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
- Inyaev I. V., Danilina E. I. Metrological processing of the results of chemical analysis. — Chelyabinsk: Izd. Tsentr YuUrGU, 2015. — 65 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

Физические методы исследования и контроля

Physical methods of research and monitoring

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-30-36

КОНТРОЛЬ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ ИЗ СТАЛИ 5XHM АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© Александр Анатольевич Хлыбов*, Дмитрий Александрович Рябов, Константин Александрович Минков

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

Статья поступила 15 ноября 2019 г. Поступила после доработки 21 июля 2020 г. Принята к публикации 23 июля 2020 г.

Термическая обработка (TO) — один из основных и наиболее важных этапов технологического цикла производства металлических изделий. При проведении ТО в металлах возникают остаточные напряжения (OH), оказывающие существенное влияние на эксплуатационный ресурс изделий. Цель настоящей работы — разработка методики неразрушающего акустического контроля ОН в стальных образцах. Акустический метод основан на явлении акустоупругости — зависимости акустических характеристик от параметров контролируемой среды. Поля ОН в прямоугольных образцах из штамповой стали 5ХНМ формировали с использованием различных режимов ТО, включающих охлаждение как в традиционных средах (воде, масле, воздухе), так и с помощью водовоздушной смеси (ВВС). Управляя соотношением параметров воды и воздуха, а также направлением потока ВВС, обеспечивали необходимые скорость охлаждения и локальность процесса. Установили, что при удалении от плоскости охлаждения уровень ОН снижается, меняются микроструктура и упругие характеристики материала. Влияние охлаждения на формирование температурных полей и величину ОН анализировали с применением компьютерного моделирования (программа САЕ ANSYS). В качестве задаваемых параметров использовали значения характеристик стали 5ХНМ. Результаты моделирования подтвердили данные экспериментальных испытаний. Акустические измерения проводили на измерительно-вычислительном комплексе «АСТРОН», который позволял определять скорости упругих (продольной и поперечной) волн и модули упругости исследуемого материала. Выявили, что различия измеряемых значений акустическим и рентгеновским методами не превышают 10 %. Полученные результаты могут быть использованы на производстве при измерении ОН акустическим методом в крупногабаритных штампах из стали 5ХНМ.

Ключевые слова: неразрушающий контроль; техническая диагностика; ультразвуковой метод; термическая обработка; остаточные напряжения; сталь 5XHM.

ACOUSTIC CONTROL OF THE RESIDUAL STRESSES IN STEEL 5KHNM SAMPLES

© Alexander A. Khlybov*, Dmitry A. Ryabov, Konstantin A. Minkov

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

Received November 15, 2019. Revised July 21, 2020. Accepted July 23, 2020.

Heat treatment (HT) is one of the main and most important stages of the technological cycle of manufacturing metal products. Residual stresses (RS) arising in metals upon their heat treatment significantly affect the service life of the products. The goal of the study is developing a technique for non-destructive acoustic testing of the residual stresses in steel samples. The method is based on the phenomenon of acoustoelasticity, i.e., the dependence of the acoustic characteristics on the parameters of the environment under study. The fields of residual stresses in rectangular samples made of die steel 5KhNM were formed using various HT modes, including cooling both in traditional media (water, oil, air) and using a water-air mixture (WAM). Control of the ratio of water-air parameters as well as the direction of the WAM flow provided the desired cooling rate and locality of the process. It is shown that the level of residual stresses decreases with the distance from the cooling plane, the microstructure and elastic characteristics of the material also change. The effect of cooling on the formation of temperature fields and the value of residual stresses was analyzed using computer simulation (CAE ANSYS program). The values of the characteristics of 5KhNM steel formed a set of input parameters in simulation. The simulation results proved the experimental data. Acoustic measurements carried out on the measuring and computing complex "ASTRON," provided determination of the velocities of elastic (longitudinal and transverse) waves and the elastic moduli of the material under study. The RS values obtained by the acoustic method were compared with the data obtained by the X-ray method. It is shown that the differences between the values measured by acoustic and X-ray methods do not exceed 10%. The results can be used in a production environment when measuring the residual stresses by the acoustic method in large-sized dies made of 5KhNM steel.

Keywords: non-destructive testing; technical diagnostics; ultrasonic method; heat treatment; residual stresses; 5KhNM steel.

Введение

Термическая обработка (TO) — один из основных и наиболее важных этапов технологического цикла производства металлических изделий. Правильный выбор режимов TO (температуры нагрева, времени выдержки, скорости охлаждения и др.) обеспечивает качество конструкций [1-4]. Однако возникающие в процессе TO в материале остаточные напряжения (OH) вместе с рабочими нагрузками оказывают существенное влияние на эксплуатационные характеристики и ресурс деталей. При этом воздействие зависит как от величины и знака напряжений, так и от условий эксплуатации изделия [5].

Появление OH после закалки вызывается двумя основными причинами: термическими напряжениями при неоднородном температурном поле и структурными превращениями при распаде аустенита. Уровень OH значительно выше при TO крупногабаритных изделий (например, молотовых штампов), в которых локальные температурные градиенты достигают значительных величин [6].

Наличие оперативных данных о величине ОН позволяет управлять процессом охлаждения, прогнозировать ресурс изделия и своевременно реагировать на неблагоприятные (с точки зрения надежности) последствия технологических операций. В производственных условиях остаточные механические напряжения определяют с помощью методов неразрушающего контроля. Один из наиболее перспективных среди них акустический метод, использующий эффект акустоупругости [7 – 11]. В его основе — зависимость скорости прохождения упругих волн через объем металла от уровня механических напряжений [12 – 15].

Цель работы — работка методики неразрушающего акустического контроля ОН в стальных образцах при различных режимах ТО (скоростях охлаждения).

Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы из штамповой стали 5XHM размером $20 \times 20 \times 250$ мм. Химический состав стали, % масс.: С — 0,51; Si — 0,22; Mn — 0,63; P — 0,01; S — 0,01; Cr — 0,58; Ni — 1,51; Mo — 0,19; Cu — 0,34; Al — 0,03; Ti — 0,01; W — 0,01; V — 0,01.

Для изучения влияния скорости охлаждения на структуру, свойства и уровень ОН в материале использовали режимы ТО, которые включали закалку в воде, масле и водовоздушной смеси (BBC), отжиг, нормализацию. BBC получали распылением воды в потоке воздуха. Охлаждающую способность смеси варьировали, изменяя расход воды и давление воздуха. Нагрев при ТО проводили до 850 °С (время нагрева и выдержки — 30 мин).

Температуру в образце контролировали с помощью термопар хромель-алюмель (ТХА) с диаметром проволоки 0,5 мм. ТХА помешали в высверленные отверстия диаметром 1 и глубиной 10 мм. Схема расположения ТХА на образце приведена на рис. 1.

Термопары подключали к модулю АЦП ЦАП ZET 210, что позволяло осуществлять компью-



Рис. 1. Схема расположения на образце термопар 1 - 5 **Fig. 1.** Layout of thermocouples 1 - 5 on the sample

терный контроль температуры (частота опроса термопары — 10 кГц).

Металлографический анализ образцов проводили по стандартной схеме: шлифовка, полировка и последующее травление в 4 %-м растворе HNO₃ в течение 5 – 10 с. Изображения микроструктур получали с применением оптического микроскопа KEYENCE VHX-1000.

ОН определяли с использованием дифрактометра «ДРОН-2» (FeKα-излучение) по смещению пиков на рентгенограммах после ТО. Расчет проводили по формуле

$$\sum \sigma_i = -\frac{E}{v} \frac{\Delta d}{d},\tag{1}$$

где $\sum \sigma_i$ — сумма напряжений σ_x , σ_y , σ_z ; E — модуль упругости (модуль Юнга); v — коэффициент Пуассона; Δd — разница межплоскостных расстояний напряженного и ненапряженного образцов; d — межплоскостное расстояние отожженного образца [16].

Приняли, что в отожженном состоянии OH близки нулю.

При акустических измерениях ОН применяли измерительно-вычислительный комплекс «АСТРОН» (точность измерения времени распространения упругих импульсов — 10⁻⁹ с, номинальная частота упругих (продольных и поперечных) волн — 5 МГц) [9, 10]. Определения проводили на отшлифованной боковой поверхности образца при температуре 20 °C с шагом от охлаждаемого торца 10 мм (точность измерения толщины образца в точке замера — 0,005 мм).

Скорость упругой волны $C_{l,t}$ при прохождении через образец определяли по формуле

$$C_{l,t} = 2L/t, \tag{2}$$

где *L* — толщина образца; *t* — время прохождения волны через образец.

Физико-механические характеристики материала рассчитывали с помощью соотношений [8 – 10]

$$E = \frac{\rho C_t^2 (3C_l^2 - 4C_t^2)}{C_l^2 - C_t^2},$$
(3)

$$G = \rho C_t^2, \qquad (4)$$

$$v = \frac{C_l^2 - 2C_t^2}{2C_l^2 - 3C_t^2},\tag{5}$$

где *G* — модуль сдвига; *C_t*, *C_l* — скорости поперечной и продольной волн; р — плотность материала. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах (точность — 10⁻⁵ г). Перед взвешиванием с образцов удаляли окалину (шероховатость не более 2,5 мкм), образцы обезжиривали спиртом и термостатировали. Точность определения температуры воды до и после взвешивания — 0,1 °C.

Плотность рассчитывали по формуле [16]

$$\rho = \frac{m_{\text{Ha BO3D}}}{m_{\text{Ha BO3D}} - m_{\text{BODA}+\Pi p} - m_{\Pi p}},$$
(6)

где $m_{\text{на возд}}$, $m_{\text{вода + пр}}$, $m_{\text{пр}}$ — массы образца на воздухе, погруженного в воду образца и проволоки и погруженной проволоки соответственно.

Для расчета двухосного напряженного состояния акустическим методом использовали формулы [8, 9]

$$\sigma_1 = K_1 \left(\frac{t_{01}}{t_{03}} \frac{t_3}{t_1} - 1 \right) - K_2 \left(\frac{t_{02}}{t_{03}} \frac{t_3}{t_2} - 1 \right), \tag{7}$$

$$\sigma_2 = K_1 \left(\frac{t_{02}}{t_{03}} \frac{t_3}{t_2} - 1 \right) - K_2 \left(\frac{t_{01}}{t_{03}} \frac{t_3}{t_1} - 1 \right), \qquad (8)$$

где σ_1 , σ_2 — напряжения в двух взаимно перпендикулярных направлениях (вдоль и перпендикулярно оси образца); t_1 , t_2 — задержки (время распространения) поперечных волн вдоль напряжений σ_1 и σ_2 ; t_3 — задержка (время распространения) продольных волн; t_{01} , t_{02} , t_{03} — соответствующие значения задержек в отсутствие напряжений (после отжига образцов); K_1 , K_2 — коэффициенты упругоакустической связи материала.

Коэффициенты k_1 и k_2 определяли, испытывая образцы на растяжение (ГОСТ 1497–84). Нагружение осуществляли с помощью испытательной машины УТС-110М-5-0У с применением деформометра с базой 50 мм. Использовали установленные на образцах датчики продольной и поперечной (в двух взаимно перпендикулярных направлениях) волн.

После многократного (не менее пяти раз) нагружения получили следующие значения коэффициентов, МПа: $k_1 = -1,14 \cdot 10^{-5}, k_2 = -0,10 \cdot 10^{-5}$.

Для оценки распределения температуры и ОН при охлаждении применяли также компьютерное моделирование (программа CAE ANSYS). Упругие (модуль Юнга, коэффициент Пуассона), пластические (билинейная диаграмма деформирования с пределом текучести) и тепловые (теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплового расширения, энтальпия) характеристики задавали с учетом их зависимости от температуры.



Рис. 2. Зависимости температуры образца в точках 1 – 5 от времени при охлаждении BBC с торцевой поверхности

Fig. 2. The time dependence of the sample temperature at points 1-5 upon sample cooling from the end surface using WAM

Обсуждение результатов

В табл. 1 для диапазона 850 – 400 °С приведены скорости охлаждения образцов при различных режимах ТО, на рис. 2 — изменение температуры в точках 1 - 5 (см. рис. 1) при охлаждении BBC (1 ат, 164 мл/мин) с торца образца. Скорости охлаждения в точках 1 - 5 составили 17,3, 3,2, 1,7, 1,0 и 0,8 °С/с.

Результаты компьютерного моделирования распределения температурного поля через 1 мин после начала охлаждения BBC с торца представлены на рис. 3.

Исследование микроструктуры образцов после ТО показало наличие мартенситных (скорости охлаждения более 30 °C/с) и промежуточных ферритно-карбидных структурных составляющих (скорости 1 – 30 °C/с). При скорости охлаждения 0,1 – 0,2 °C/с в микроструктуре наблюдали присутствие ферритно-перлитных составляющих (рис. 4).

По измеренному времени распространения упругих волн в образцах после ТО рассчитывали величину ОН. Результаты определения скоростей упругих волн приведены на рис. 5. Видно,



Рис. 3. Распределение температуры в образце через 1 мин после начала охлаждения BBC с торца

Fig. 3. Temperature distribution in the sample after 1 min of cooling from the end surface using WAM

что с увеличением скорости охлаждения скорости продольной и поперечных волн уменьшаются.

В структуре мартенсита, формируемого закалкой с наибольшей степенью искажения кристаллической решетки, скорость распространения упругих волн минимальна. Последующий отпуск с улучшением (особенно если используются такие смягчающие обработки, как нормализация)

Таблица 1. Скорости охлаждения образцов при различных режимах ТО

Table 1. The cooling rate of the samples at different heat treatment modes

Режим ТО		Скорость охлаж- дения, °С/с
Закалка	Вода	64
	Масло	34,6
Нормализа	ация	2,6
Отжиг		0,1
BBC	0,5 ат, расход — 11 мл/мин	5,2
	1 ат, расход — 164 мл/мин	17,3
	4 ат, расход — 240 мл/мин	14
Сжатый	1 ат	2
воздух	4 ат	1,2



Рис. 4. Микроструктура образцов, охлажденных со скоростями 64 (*a*), 1,2 (*b*) и 0,1 °C/с (*b*) **Fig. 4.** The microstructure of samples at different cooling rate 64 (*a*), 1,2 (*b*), and 0,1 °C/sec (*c*)



Рис. 5. Зависимости скоростей распространения продольной (1) и поперечной (2) волн от скорости охлаждения образца

Fig. 5. Dependence of the velocity of longitudinal (1) and transverse (2) waves on the sample cooling rate



Рис. 6. Зависимости ОН от расстояния от торца при охлаждении воздухом (0; 0,5 ат) (1, 2) и ВВС (0,5 ат, 11 мл/мин; 1 ат, 164 мл/мин (без и с изоляцией)) (3-5) соответственно

Fig. 6. Dependence of the residual stresses on the distance from the end surface when cooling by air (0; 0.5 atm) (1, 2) and WAM (0.5 atm, 11 ml/min; 1 atm, 164 ml/min (without and with insulation)) (3-5), respectively

приводит к росту скорости ультразвуковых волн [17, 18]. В случае наиболее равновесных ферритно-перлитных структур скорости продольных и поперечных волн максимальны.

На рис. 6 приведены распределения ОН по длине образца при охлаждении с торца в различ-

Таблица 2. Упругие характеристики стали 5XHM, определенные акустическим методом

Table 2. The elastic characteristics of 5KhNM steel determined by acoustic method

Скорость охлажде- ния, °С/с	Модуль Юнга Е _{акуст} , ГПа	Модуль сдвига G _{акуст} , ГПа	Коэффи- циент Пуассона v	Плотность р, г/см ³
64,0	199,8	77,2	0,2942	7,748
34,6	200,3	77,4	0,2938	7,759
2,6	202,4	79,8	0,2684	7,812
0,1	220,1	86,8	0,2679	7,850



Рис. 7. Зависимости ОН, определенных рентгеноструктурным (1) и акустическим (2) методами, от скорости охлаждения образца

Fig. 7. Dependence of the residual stresses determined by x-ray diffraction (1) and acoustic (2) methods on the sample cooling rate

ных режимах, полученные акустическим методом. Видно, что на торцевой поверхности интенсивное охлаждение приводит к появлению напряжений более 1500 МПа. Это превышает предел прочности материала. Как следствие, в этой зоне фиксировали образование трещин.

Упругие характеристики стали 5ХНМ определяли акустическим методом с использованием выражений (3) – (5) и с учетом изменений плотности материала при ТО (табл. 2).

Выявили, что снижение скорости охлаждения приводит к возрастанию упругих модулей. (Заметим, что аналогичная зависимость получена для стали 40X [13, 17, 19].) Это можно объяснить изменением кристаллической решетки сплава. Повышение общего уровня компактности, связанной с минимальной тетрагональностью решетки при отжиге, ведет к повышению упругих свойств материала [20].

Значения ОН, полученные акустическим методом, сравнивали с результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 7). Наблюдаемый рост ОН с повышением интенсивности охлаждения связан с ограничением времени для диффузии легирующих элементов из решетки Fe при закалке (тем самым увеличивается тетрагональность).

С применением предлагаемой методики акустического контроля ОН исследовали крупногабаритную заготовку из стали 5ХНМ (толщина плиты — 250 мм) после охлаждения на воздухе. На рис. 8 представлены полученные зависимости твердости и ОН от толщины.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования влияния скорости охлаждения образцов из стали



Рис. 8. Зависимости твердости (1) и ОН (2) от толщины заготовки

Fig. 8. Dependence of the hardness (1) and RS (2) on the billet thickness

5XHM на скорость распространения упругих волн показали, что с помощью измерения скорости (задержки) упругих волн можно оценить величину OH. Результаты определения OH акустическим методом подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа (расхождение менее 10%). Кроме того, они свидетельствуют о высоком уровне OH в зоне контакта охлаждающей среды с образцом при закалке. При этом скорость распространения ультразвука после закалки минимальна. Вместе с тем равновесная структура, формируемая при отжиге, характеризуется максимальной скоростью ультразвука и наименьшими OH.

Финансирование

Работа выполнена по гранту РНФ № 19-19-00332.

ЛИТЕРАТУРА

- Самохоцкий А. И., Парфеновская Н. Г. Технология термической обработки металлов. — М.: Машиностроение, 1976. — 311 с.
- Рябов Д. А., Хлыбов А. А., Минков К. А. О перспективе применения водо-воздушной смеси для охлаждения молотовых штампов / Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева. 2018. № 1(120). С. 196 – 203.
- Борисов И. А., Борисов А. И. Разработка технологии спреерной закалки опорных валков прокатных станов / МиТОМ. 1997. № 8. С. 2 – 4.
- Пышминцев И. Ю., Эйсмондт Ю. Г., Юдин Ю. В. и др. Закалка крупных поковок в водно-воздушной смеси / МиТОМ. 2003. № 3. С. 24 – 28.
- Гуляев А. П. Термическая обработка стали. М.: Машгиз, 1960. — 495 с.
- Соколов К. Н. Технология термической обработки стали. М.: Машгиз, 1954. — 302 с.
- Гузь А. Н., Махорт Ф. Г., Гуща О. И. Введение в акустоупругость. — Киев: Наукова думка, 1977. — 162 с.
- Неразрушающий контроль. Справочник / Под ред. В. В. Клюева. М.: Машиностроение, 2004. 226 с.
- Хлыбов А. А., Рябов Д. А. Оценка остаточных напряжений в образцах из ферритно-перлитной стали с аустенитной наплавкой / Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. № 2. С. 45 – 50. DOI: 10.1007/s11041-019-00385-3

- Хлыбов А. А., Рябов Д. А., Нуждина Т. В., Минков К. А. Исследование влияния термической обработки на образование остаточных напряжений и разработка методики их определения в образцах из стали 5ХНМ / Черные металлы. 2019. № 5. С. 17 – 24.
- Никитина Н. Е., Казачек С. В. Преимущества метода акустоупругости для неразрушающего контроля механических напряжений в деталях машин / Вестник научно-технического развития. 2010. № 4(32). С. 18 – 28.
- Камышев А. В., Никитина Н. Е., Смирнов В. А. Измерение остаточных напряжений в ободьях железнодорожных колес методом акустоупругости / Дефектоскопия. 2010. № 3. С. 50 54.
- Муравьев В. В., Муравьева О. В., Стрижак В. А., Пряхин А. В., Балабанов Е. Н., Волкова Л. В. Оценка остаточных напряжений в ободьях вагонных колес электромагнитно-акустическим методом / Дефектоскопия. 2011. № 6. С. 16 – 28.
- Javadi Y., Najafabadi M., Akhlaghi M. Residual stress evaluation in dissimilar welded joints using finite element simulation and the LCR ultrasonic wave / Russ. J. Nondestr. Test. 2012. Vol. 48. P. 541 – 552.
- Qozam H., Chaki S., Bourse G., Robin C, Walaszek H., Bouteille P. Microstructure Effect on the LCR Elastic Wave for Welding Residual Stress Measurement / Experimental Mechanics. 2010. Vol. 50. P. 179 – 185.
- 16. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 2012. — 632 с.
- Муравьев В. В., Муравьева О. В., Петров К. В. Связь механических свойств пруткового проката из стали 40Х со скоростью объемных и рэлеевских волн / Дефектоскопия. 2017. № 8. С. 20 – 28.
- Carreón H., Barrera G., Natividad C., Salazar M., Contreras A. Relation between hardness and ultrasonic velocity on pipeline steel welded joints / Nondestructive Testing and Evaluation. 2016. Vol. 31. N 2. P. 97 – 108.
- Муравьев В. В., Зуев Л. Б., Комаров К. Л. Скорость звука и структура сталей и сплавов. — Новосибирск: Наука, 1996. — 184 с.
- Елманов Г. Н., Заслужный А. Г., Скрытный В. И., Смирнов Е. А., Перлович Ю. А., Яльцев В. Н. Физика твердого тела. — М.: НИЯУ МИФИ, 2012. — 764 с.

REFERENCES

- Samokhotsky A. I., Parfenovskaya N. G. Technology of heat treatment of metals. — Moscow: Mashinostroenie, 1976. — 311 p. [in Russian].
- 2. Ryabov D. A., Khlybov A. A., Minkov K. A. On the prospect of using a water-air mixture for cooling hammer dies / Proceedings of NGTU. 2018. N 1(120). P. 196 – 203 [in Russian].
- Borisov I. A., Borisov A. I. Development of technology for spray hardening of the support rolls of rolling mills / MiTOM. 1997. N 8. P. 2 – 4 [in Russian].
- 4. **Pyshmintsev I. Yu, Eismondt Yu. G., Yudin Yu. V., et al.** Hardening of large forgings in a water-air mixture / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2003. N 3. P. 24 – 28 [in Russian].
- Gulyaev A. P. Heat treatment of steel. Moscow: Mashgiz, 1960. — 495 p. [in Russian].
- Sokolov K. N. Technology of heat treatment of steel. Moscow: Mashgiz, 1954. 302 p. [in Russian].
- 7. Guz' A. N., Makhort F. G., Gushcha O. I. Introduction to acoustoelasticity. Kiev: Naukova Dumka, 1977. 162 p. [in Russian].
- Non-destructive testing. Handbook / V. V. Klyuev, ed. Moscow: Mashinostroenie, 2004. — 226 p. [in Russian].
- Khlybov A. A., Ryabov D. A. Assessment of residual stresses in samples of ferritic-pearlite steel with austenitic surfacing / Metal Science and Heat Treatment. 2019. Vol. 61. N 2. P. 114 – 119. DOI: 10.1007/s11041-019-00385-3.
- 10. Khlybov A. A., Ryabov D. A., Nuzhdina T. V., Minkov K. A. Investigation of the influence of heat treatment on the forma-

tion of residual stresses and the development of methods for their determination in samples of 5KhNM steel / Cher. Met. 2019. N 5. P. 17 – 24 [in Russian].

- Nikitina N. Ye., Kazachek S. V. Advantages of the acoustoelasticity method for non-destructive testing of mechanical stresses in machine parts / Vestn. Nauch.-Tekhn. Razvit. 2010. N 4(32). P. 18 – 28 [in Russian].
- Kamyshev A. V., Nikitina N. E., Smirnov V. A. Measurement of the residual stresses in the treads of railway wheels by the acoustoelasticity method / Rus. J. Nondestr. Test. 2010. Vol. 46. N 3. P. 189 – 193.
- Muravyov V. V., Muravyova O. V., Strizhak V. A., Pryakhin A. V., Balabanov E. N., Volkova L. V. Estimation of residual stresses in rims of wagon wheels by the electromagnetic-acoustic method / Defektoskopiya. 2011. N 6. P. 16 – 28 [in Russian].
- Javadi Y., Najafabadi M., Akhlaghi M. Residual stress evaluation in dissimilar welded joints using finite element simulation and the LCR ultrasonic wave / Russ. J. Nondestr. Test. 2012. Vol. 48. P. 541 – 552.
- 15. Qozam H., Chaki S., Bourse G., Robin C, Walaszek H., Bouteille P. Microstructure Effect on the LCR Elastic Wave for

Welding Residual Stress Measurement / Experimental Mechanics. 2010. Vol. 50. P. 179 – 185.

- Umansky Ya. S., Skakov Yu. A., Ivanov A. N., Rastorguev L. N. Crystallography, radiography and electron microscopy. — Moscow: Metallurgiya, 2012. – 632 p. [in Russian].
- Muravyov V. V., Muravyova O. V., Petrov K. V. Connection between the properties of 40kh-steel bar stock and the speed of bulk and rayleigh waves / Rus. J. Nondestr. Test. 2017. Vol. 53. N 8. P. 560 – 567.
- Carreón H., Barrera G., Natividad C., Salazar M., Contreras A. Relation between hardness and ultrasonic velocity on pipeline steel welded joints / Nondestructive Testing and Evaluation. 2016. Vol. 31. N 2. P. 97 – 108.
- Muravyov V. V., Zuev L. B., Komarov K. L. The speed of sound and the structure of steels and alloys. — Novosibirsk: Nauka, 1996. — 184 p. [in Russian]
- Elmanov G. N., Zasluzhny A. G., Skrytny V. I., Smirnov E. A., Perlovich Yu. A., Yaltsev V. N. Solid State Physics. Moscow: NRNU MEPHI, 2012. 764 p. [in Russian].
DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-37-44

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВОК ИЗ ПРЯМЫХ ПОЛЮСНЫХ ФИГУР С ПОМОЩЬЮ СУПЕРПОЗИЦИИ НОРМАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ И ПРОИЗВОЛЬНО ОПРЕДЕЛЕННЫХ ЯЧЕЕК (СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ)

© Владимир Нинелович Серебряный*, Александра Сергеевна Колянова

Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., д. 49; *e-mail: vns@imet.ac.ru

Статья поступила 22 июня 2020 г. Поступила после доработки 20 июля 2020 г. Принята к публикации 23 июля 2020 г.

В работе представлены результаты сравнительного исследования функций распределения ориентировок (ΦPO), рассчитанных из прямых полюсных фигур ($\Pi \Pi \Phi$) с помощью суперпозиции большого числа положительных стандартных гауссовских нормальных распределений с одинаковым рассеянием (программа Texxor) и метода произвольно определенных ячеек (ADC-метода) (программа LaboTex). Сравнение осуществляли для эталонной ориентировки Santa Fee (в качестве экспериментальных ППФ применяли рассчитанные ранее полные ППФ) и измеренных неполных ППФ, характеризующих текстуры рекристаллизации алюминиевого сплава 6016 с высокой степенью остроты. В качестве критерия оценки погрешностей вычислений по обеим программам использовали RP-фактор — усредненные по каждой и всем измеряемым ППФ разности интенсивностей экспериментальной и расчетной ППФ, отнесенные к соответствующим экспериментальным значениям на полюсной фигуре. Установили, что *RP*(0,5)-фактор (нормированные интенсивности, используемые при расчете, ≥0,5) для Santa Fee составляет 0,3 (Теххог) и 2,6 % (LaboTex). При этом максимальные значения ориентационной плотности ФРО отличаются незначительно (5,1 и 4,5). Однако для измеренных неполных ППФ текстуры рекристаллизации алюминиевого сплава они различаются существенно (61,8 и 95,9), а RP(0,5)-фактор возрастает до 12,6 и 30,5 % соответственно. Поскольку в случае метода суперпозиции нормальных распределений RP(0,5)-фактор меньше, чем при ADC-методе, восстановление ФРО с использованием программы Texxor предпочтительнее по сравнению с LaboTex.

Ключевые слова: текстура; прямая полюсная фигура; функция распределения ориентировок; метод суперпозиции нормальных распределений; программы Texxor и LaboTex; ADC-метод.

RESTORATION OF THE ORIENTATION DISTRIBUTION FUNCTIONS FROM DIRECT POLAR FIGURES USING SUPERPOSITION OF NORMAL DISTRIBUTIONS AND ARBITRARILY DEFINED CELLS (COMPARATIVE ANALYSIS)

© Vladimir N. Serebryany*, Aleksandra S. Kolyanova

A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (IMET RAS), 49, Leninsky pr., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: vns@imet.ac.ru

Received June 22, 2020. Revised July 20, 2020. Accepted July 23, 2020.

A comparative study of orientation distribution functions (ODF) calculated from direct pole figures (DPF) is carried out using a superposition of a large number of positive standard Gaussian normal distributions with the same scattering (Texxor program) and the method of arbitrary defined cells (ADC) (LaboTex program) to identify the advantages and shortcomings of each method. The comparison was carried out for the Santa Fee reference orientation (the previously calculated total PPF were used as the experimental PPF) and the measured incomplete PPF characterizing the recrystallization textures of 6016 aluminum alloy with a high degree of sharpness. The *RP*-factor was used as a criterion for evaluating the calculation errors for both programs: the difference between the intensities of the experimental and calculated PPFs averaged over each and all measured PPFs and referred to the corresponding experimental values on the pole figure. The values of the *RP*-factors depend on the method of the ODF reconstructing and the experimental errors of the measured pole figures of the materials under study. It is shown that the values of *RP*(0.5)-factor (normalized intensities used in the calculation, ≥ 0.5) for Santa Fee are 0.3 (Texxor) and

2.6 % (LaboTex) and the corresponding maximum values of the orientational density of ODF differ insignificantly (5.1 and 4.5, respectively). However, for measured incomplete PPF of the recrystallization texture of the aluminum alloy, they differ significantly (61.8 and 95.9), and the RP(0.5)-factor increases to 12.6 and 30.5%, respectively. Since the method of superposition of normal distributions provides a lower value of the RP(0.5)-factor compared to the ADC method, the ODF reconstruction using the Texxor program is preferable compared to LaboTex.

Keywords: texture; direct pole figure; orientation distribution function; superposition of normal distributions; Texxor and LaboTex software; ADC method.

Введение

Функция распределения ориентировок (ФРО) f(g) — трехмерная функция в ориентационном пространстве ориентировок $\{g\}$, которую чаще всего описывают через углы Эйлера $g = g(\phi_1, \Phi, \phi_2)$. ФРО количественно характеризует текстуру исследуемого поликристаллического материала и представляет собой плотность распределения ориентировок кристаллитов (зерен) [11]:

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = f(g)\mathrm{d}g,\tag{1}$$

где dV — объем кристаллита, содержащий ориентировки в диапазоне dg; V — полный объем поликристаллического образца, включающего все кристаллиты.

ФРО, характеризующую поликристаллическое состояние материала с точки зрения распределения кристаллографических ориентировок кристаллитов, можно получить двумя способами: с помощью измерения статистически большого числа так называемых индивидуальных ориентировок кристаллитов (используя электронномикроскопическую дифракцию) и полюсных фигур (используя рентгеновскую или нейтронную дифракцию). В первом случае ФРО рассчитывают из массива ориентировок кристаллитов, во втором — путем решения системы интегральных уравнений вида

$$PF_h(y) = \frac{1}{2\pi} \int f(g) \mathrm{d}g. \tag{2}$$

Формула (2) — математическое представление распределения кристаллических направлений h (вектора в кристаллической системе координат K_C), измеренного в направлении образца y(вектора в системе координат образца K_S).

Систему уравнений (2) решают с применением методов произвольно определенных ячеек (ADC-метода) и суперпозиции большого числа положительных стандартных гауссовских нормальных распределений с одинаковым рассеянием, реализованных в компьютерных программных продуктах LaboTex v. 3.0 (LaboSoft, Poland) и Texxor [1 – 10].

Цель работы — сравнительный анализ текстур материалов с помощью восстановления ФРО из экспериментальных неполных прямых полюсных фигур (ППФ) с использованием суперпозиции нормальных распределений и ADCметода.

Метод суперпозиции нормальных распределений

Для решения системы (2) ФРО можно представить в виде суперпозиции положительных стандартных нормальных распределений, расположенных на регулярной или случайной трехмерной сетке в ориентационном пространстве [11 – 15]:

$$f(g) = \sum_{i=1}^{N} W_i f^s(g, g_i, \varepsilon_i), \qquad (3)$$

где N — количество стандартных функций; W_i , g_i — вес (амплитуда) и положение центра *i*-й функции; ε_i — параметр рассеяния.

При наличии кристаллической симметрии и симметрии образца в качестве стандартных функций $f^{(g)}(g, g_i, \varepsilon_i)$ используют суперпозицию пиков $f(g, g_0, \varepsilon)$ (распределение с симметричным рассеянием ε вокруг центра g_0):

$$f^{s}(g,g_{0},\varepsilon) = \frac{1}{N_{A}N_{B}} \sum_{i=1}^{N_{A}} \sum_{j=1}^{N_{B}} f(g,g_{Bj}g_{0}g_{Ai},\varepsilon), \quad (4)$$

где $G_A = \{g_{Ai}, i = 1, 2, ..., N_A\}, G_B = \{g_{Bj}, j = 1, 2, ..., N_B\}$ — элементы симметрии, принадлежащие группе вращений SO(3), подгруппы соответствующих точечных групп симметрии образца и кристалла.

Базисная аппроксимирующая функция $f(g, g_0, \varepsilon)$ — круговое гауссовское распределение (параметр рассеяния ε соответствует углу рассеяния $\psi = 4\varepsilon \sqrt{\ln 2}$) — для узких пиков ($\varepsilon < 0,3$) имеет вид [13 – 22]:

$$f(g, g_0, \varepsilon) = f(t, \varepsilon) = \left[\frac{\sqrt{\pi}}{g^3} \exp\left(\frac{\varepsilon^2}{4}\right) erfc\left(\frac{\varepsilon}{2}\right) + \frac{1}{\varepsilon^2}\right] \times \frac{t/2}{\sin(t/2)} \exp\left(-\frac{t^2}{4\varepsilon^2}\right),$$
(5)

где $\cos t = [Tr(g_0^{-1}g) - 1]/2.$

При этом полюсные плотности плоскости кристалла *h* для направления в образце *y* [22]

$$P(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{g}_0, \varepsilon) \equiv P(\boldsymbol{\theta}, \varepsilon) =$$
$$= \frac{1}{2\varepsilon^2} \left[\exp\left(-\frac{\theta^2}{4\varepsilon^2}\right) + \exp\left(-\frac{(\pi - \theta)^2}{4\varepsilon^2}\right) \right], \quad (6)$$

где $\cos(\theta) = (\mathbf{h}, g_0 \mathbf{y})$ — скалярное произведение векторов \mathbf{h} и $g_0 \mathbf{y}$.

Стандартной текстурной функции $f^{S}(g, g_0, \varepsilon)$ (уравнение (4)) соответствует стандартная функция полюсной плотности

$$P^{S}(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{g}_{0}, \varepsilon) = \frac{1}{N_{A}N_{B}} \sum_{i=1}^{N_{A}} \sum_{j=1}^{N_{B}} P(\boldsymbol{g}_{Bj}\boldsymbol{h}, \boldsymbol{g}_{Ai}\boldsymbol{y}, \boldsymbol{g}_{0}, \varepsilon), \quad (7)$$

где $g_A \subset G_A$, $g_B \subset G_B$ — элементы подгруппы вращений для соответствующих точечных групп симметрии образца и кристалла.

Тогда ФРО f(g), записанной в виде суперпозиции стандартных функций $f^{S}(g)$ (уравнение (3)), соответствуют полюсные плотности в виде суперпозиции стандартных функций полюсной плотности

$$P(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{y}) = \sum_{i=1}^{N} W_i P^S(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{y}, \boldsymbol{g}_i \boldsymbol{\varepsilon}_i).$$
(8)

Центры стандартных функций $f^{S}(g_{i}, \varepsilon)$ задают на некоторой регулярной трехмерной сетке в ориентационном пространстве. Их рассеяние, которое принимают одинаковым, определяется угловым расстоянием между ее узлами. Стандартные функции должны перекрываться по крайней мере на половине высоты пиков, поэтому их число должно быть очень большим (рассеяние функций $f^{S}(g_{i}, \varepsilon)$ должно быть существенно меньше рассеяния любой компоненты реальной текстуры). Отметим, что в этом случае стандартные функции не могут рассматриваться как реальные компоненты текстурной функции (любая ее компонента представляется в виде суперпозиции стандартных функций).

При таких условиях получаем систему линейных уравнений для нахождения неизвестных весов *W_i*

$$\sum_{i=1}^{N} A_{ij} W_i = P^{exp} \{ \boldsymbol{h}, \boldsymbol{y} \}_j,$$
(9)

где $P^{exp}\{\mathbf{h}, \mathbf{y}\}_{j}$ — экспериментальные полюсные плотности для всех измеренных комбинаций $\{\mathbf{h}, \mathbf{y}\}_{j}; A_{ij} = P^{S}(\{\mathbf{h}, \mathbf{y}\}_{j}, g_{i}, \varepsilon)$ — матрица системы, элементы которой — коэффициенты влияния стандартной функции $f^{S}(g_{i}, \varepsilon)$ на полюсную плотность $P^{exp}\{\mathbf{h}, \mathbf{y}\}_{i}$.

Заметим, что полюсные плотности в уравнении (9) — нормированные величины, исправленные на инструментальные факторы. Систему линейных уравнений с положительными и нормированными неизвестными решают с помощью итерационного метода проекций [23, 24]. При плохой обусловленности матрицы системы метод обеспечивает регуляризацию решения по одному из функционалов гладкости ($\sum W_i^2 \rightarrow \min$) и дополнительно учитывает условие положительности амплитуд пиков. Кроме того, в отличие от других итерационных подходов в случае метода проекций последовательность векторов w^i всегда сходится в результате многократного повторения циклов итераций [15].

АDС-метод

Методом произвольно определенных ячеек (arbitrarily defined cells — ADC) вычисляют Φ PO из полюсных фигур (П Φ) непосредственно в ориентационном трехмерном пространстве Эйлеровых углов [1, 2].

Для решения уравнения (2) ориентационное пространство и ПФ дискретизируют, соответственно, на ячейки C_a (a — номер ячейки) и домены D_{kie} (k нумерует домены, i — ПФ, e — симметрично эквивалентные полюса на i-й ПФ). Значения ФРО f(g) соответствуют ячейкам C_a (дискретным элементам ориентационного пространства), P_{kie} — доменам D_{kie} (дискретным элементационном пространства ПФ). D_{kie} в ориентационные трубки T_{kie} . Геометрические пересечения T_{kie} и C_a количественно выражают через весовые множители U_{akie} — объемные доли трубок T_{kie} , пересекающих ячейки C_a .

Аппроксимация ФРО с помощью ADC-метода включает три итерационные стадии:

1. Расчет ФРО путем геометрического усреднения P_{kie} по всем ПФ (i = 1, ..., I) и симметрично эквивалентным полюсам ($e = 1, ..., E_i$) на каждой из ПФ:

$${}_{I}f_{a}^{(1)} = \left\langle \left\langle \left[\sum_{T_{kie}|C_{a}} U_{akie} P_{kie}\right] \right\rangle_{e=1,E_{i}} \right\rangle_{i=1,I}, \quad (10)$$

$${}_{I}f_{a}^{(n+1)} = f_{a}^{(n)} \left\langle \left\langle \left[\sum_{T_{kie}|C_{a}} U_{akie} \frac{P_{kie}}{P_{kie}^{(n)}}\right] \right\rangle_{e=1,E_{i}} \right\rangle_{i=1,I}, (11)$$

где $f_a^{(n)}$ — значения ФРО, приписанные к ячейке C_a , рассчитанной на *n*-м шаге итераций; $T_{kie}|C_a$ — трубки T_{kie} , пересекающие ячейку C_a ; P_{kie} — экспериментальные значения ПФ;

$$P_{kie}^{(n)} = \frac{1}{V_{kie}} \sum_{T_{kie}|C_a} V_{akie} f_a^{(n)} -$$
(12)

значения ПФ, рассчитанные на *n*-м шаге итераций из $f_a^{(n)}$ с использованием дискретной формы интегрального уравнения (2); V_{kie} , V_{akie} — объемы трубки T_{kie} и ячейки C_a внутри трубки T_{kie} . 2. Решение, получаемое в результате итераций, как правило, отклоняется от истинного (присутствуют ложные максимумы — «духи»). Поэтому в итерационной процедуре необходимы дополнительные условия для контроля поиска приемлемой аппроксимации ФРО [26]. В данном случае это выбор минимального значения для каждого из $f_a^{(n)}$ [2, 3].

Итерационная процедура следующая. Скорректированные на 1-м шаге ПФ выступают начальными данными для 2-й стадии:

$${}_{II}P_{kie} = {}_{I}P^{(n)}_{kie}.$$
 (13)

Для каждого семейства трубок (i, e) в каждой ячейке C_a вычисляется ориентационная плотность $_{II} f_a^{(1)}$. Из серии результирующих значений для различных семейств трубок, пересекающих ячейку, выбирается наименьшее:

$$_{II}f_{a}^{(1)} = \min\left[\sum_{T_{kie}|C_{a}} U_{akieII}P_{kie}\right] \Rightarrow i = i_{m}, \ e = e_{m}.$$
(14)

Определенные таким образом f_a обозначаются индексами $i = i_m$, $e = e_m$. После нормализации в пространстве ФРО рассчитываются ПФ и находится следующее значение оператора Q_{II} (для $i = i_m$, $e = e_m$):

$$Q_{II}^{(n)} = \sum_{T_{kie}|C_a} U_{akie} \frac{II P_{kie}}{II P_{kie}^{(n)}}.$$
 (15)

В зависимости от *Q*_{II} ориентационные плотности в ячейках для следующей итерации выбираются согласно выражениям

$${}_{II} f_a^{(n+1)} = \begin{cases} {}_{II} f_a^{(n)} \operatorname{пpn} Q_{II}^{(n)} \ge 1; \\ {}_{II} f_a^{(n)} Q_{II}^{(n)} \operatorname{пpn} Q_{II}^{(n)} < 1. \end{cases}$$
(16)

Отметим, что f_a в этой процедуре могут превышать истинные (например, экспериментальные) значения ($Q_{II} < 1$).

3. В течение итерационного процесса ΦPO и П Φ нормируются, структура итерационного оператора обеспечивает неотрицательность ΦPO . В результате последовательных приближений статистическая ошибка экспериментальных П Φ усредняется, «духи» корректируются на основе наименьших значений полюсной плотности на П Φ , и, наконец, осуществляется сглаживание ΦPO .

Обсуждение результатов

Методы восстановления ФРО сравнивали с применением *RP*-фактора — величины погрешности отклонения вычисленных и экспериментальных ПФ. Величину *RP*-фактора определяли из соотношений [11, 26, 27]

$$RP_{\{hkl\}}(\Delta) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{\{PF_{exp}\}_i - \{PF_{calc}\}_i}{\{PF_{exp}\}_i} \right| \cdot 100 \%, \quad (17)$$

$$RP(\Delta) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M} RP_{\{hkl\}_j}(\Delta), \tag{18}$$

где $RP_{\{hkl\}}$ — относительная погрешность для $\{hkl\}$ ПФ; $\{PF_{exp}\}_i$, $\{PF_{calc}\}_i$ — интенсивности экспериментальной (скорректированной и нормированной) и расчетной ПФ в точке i (полюсная плотность); N — число измеренных точек на ПФ; M — число измеренных ПФ.

Суммирование в (17) ведется по всем точкам i на П Φ , в которых выполнено условие $\{PF_{exp}\}_i > > \Delta > 0$. Введение параметра Δ обусловлено исключением значений полюсной плотности ниже заданного уровня, так как наибольшие погрешности возникают именно для малой полюсной плотности (в силу недостаточной статистики измерений зерен, отвечающих соответствующим областям ориентационного пространства).

Критерием устойчивости вычислительного метода можно считать минимальное значение *RP*-фактора.

На рис. 1 приведены ФРО, рассчитанные для эталонной ориентировки Santa Fee (гауссовское распределение, $\phi_1 = \phi_2 = 333,4^\circ$, $\Phi = 48,2^\circ$, ширина 20°, вес 0,27, бестекстурная компонента весом 0,73) [24, 25].

При восстановлении ФРО пики компоненты на ПФ сливаются, поэтому вычисляли коэффициенты разложения четной части ФРО в ряд обобщенных сферических функций [11]. Рассчитанные по этим коэффициентам на сетке $5 \times 5^{\circ}$ ППФ {001}, {011}, {111} и {113} использовали в качестве «экспериментальных» для восстановления ФРО с применением суперпозиции стандартных текстурных функций с рассеянием 12° для каждой функции (Теххог) и ADS-метода (LaboTex).

Получили, что максимальные ориентационные плотности для ФРО составляют 5,1 (Texxor) и 4,5 (LaboTex). При этом ФРО по LaboTex более рассеянная по сравнению с ФРО, вычисленной по Texxor.

На рис. 2 для ориентировки Santa Fee представлены исходные и рассчитанные из ФРО ППФ. Видно, что вычисленные ППФ близки к исходным.

Относительную погрешность расчетов оценивали по значениям RP(0,5)-фактора (используемые нормированные интенсивности $\geq 0,5$), которые составили 0,3 (Texxor) и 2,6 % (LaboTex). Поскольку в первом случае величина фактора



Рис. 1. Сечения ФРО, рассчитанные для ориентировки Santa Fee по программам Texxor (*a*) и LaboTex (*б*) **Fig. 1.** The ODF sections for Santa Fee orientation calculated using Texxor (*a*) è LaboTex (*b*) programs



Рис. 2. Исходные (*a*) и рассчитанные по программам Texxor (*б*) и LaboTex (*b*) ППФ для ориентировки Santa Fee **Fig. 2.** Initial (*a*) and calculated DPF using Texxor (*b*) and LaboTex (*c*) programs for Santa Fee orientation



Рис. 3. Сечения ФРО (*a*, *δ*) и ППФ (*b*, *ε*), рассчитанные для отожженного листа сплава 6016 по программам Texxor и LaboTex соответственно (φ₂ = const)

Fig. 3. The ODF sections (*a*, *b*) and DPF (*c*, *d*) calculated for the annealed sheet of 6016 alloy using Texxor and LaboTex programs, respectively ($\varphi_2 = \text{const}$)

меньше, можно утверждать, что ФРО при использовании метода суперпозиции нормальных распределений восстанавливается точнее.

На рис. 3 для отожженного листа алюминиевого сплава 6016 приведены рассчитанные по Теххог и LaboTex ФРО и ППФ.

Исходные данные в виде неполных $\Pi \Phi$ (111), (200), (220), (311) получали с помощью съемки на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» с текстурной приставкой ПГТМ (Со*К* α -излучение, режим отражения, максимальный угол наклона $\alpha_{\text{max}} = 70^{\circ}$, шаг по углам а и β (радиальному и азимутальному углам на $\Pi \Phi$) — 5°) [28]. Перед восстановлением ΦPO измеренные $\Pi \Phi$ подвергали процедуре симметризации, затем вводили поправку на дефокусировку [29]. Относительную погрешность расчетов оценивали по RP(0,5)фактору.

Видно, что степень остроты кубической ориентировки на ФРО, рассчитанных с помощью суперпозиции нормальных распределений и ADCметода, значительно отличается. При этом более высоким значениям максимальной ориентационной плотности, полученным с использованием программы LaboTex (95,9 против 61,8 по Texxor), соответствует большее значение RP(0,5)-фактора (30,5 против 12,6%). Можно заключить, что при восстановлении ФРО острых текстур метод суперпозиции нормальных распределений оказывается предпочтительнее (RP(0,5)-фактор меньше).

Заключение

Таким образом, сравнительный анализ методов восстановления ФРО, реализованных по программам LaboTex и Texxor, показал, что как для эталонной ориентировки Santa Fee, так и отожженного листа алюминиевого сплава 6016 с исходной острой текстурой метод суперпозиции нормальных распределений имеет преимущество по сравнению с ADC-методом. В обоих случаях RP(0,5)-фактор, по которому оценивали относительную погрешность расчетов, оказывался значительно меньше (0,3 против 2,6 и 12,6 против 30,5 % соответственно). Кроме того, метод суперпозиции характеризуется большей точностью.

Финансирование

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.

Благодарности

Авторы выражают благодарность О. А. Крымской (национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», кафедра физических проблем материаловедения) за проведение расчетов ADC-методом по программе LaboTex.

ЛИТЕРАТУРА

- Pawlik K. Determination of the Orientation Distribution Function from Pole Figures in Arbitrarily Defined Cells / Phys. Stat. Sol. (b). 1986. Vol. 134. P. 477 – 483.
- Pawlik K., Pospiech J., Lucke K. The ODF approximation from pole figures with the aid of the ADC method / Textures and Microstructures, 1991. Vol. 14 – 18. P. 25 – 30.
- Kim S.-H., You B.-S., Yim C. D., Seo Y.-M. Texture and microstructure changes in asymmetrically hot rolled AZ31 magnesium alloy sheets / Materials Letters. 2005. Vol. 59. N 29 – 30. P. 3876 – 3880. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.024
- Alilil B., Bradail D., Mathon M., et al. On the rolling and annealing texture in a Cu 15Ni 8Sn (wt. %) alloy / Kovove Mater. 2008. Vol. 46. N 6. P. 371 376.
- 5. **Gurao N., Ali A., Suwas S.** Study of texture evolution in metastable β -Ti alloy as a function ofstrain path and its effect on a transformation texture / Materials Science and Engineering A. 2009. Vol. 504. P. 24 – 35. DOI: 10.1016/j.msea.2008.11.053
- Abreu H., Silva M., Herculano L., Bhadeshia H. Texture Analysis of Deformation Induced Martensite in an AISI 301L Stainless Steel: Microtexture and Macrotexture Aspects / Materials Research. 2009. Vol. 12. N 3. P. 291 – 297. DOI: 10.1590/ S1516-14392009000300008

- Shaeri M. H., Salehi M. T., Seyyedein S. H., et al. Characterization of microstructure and deformation texture during equalchannel Angular pressing of Al Zn Mg Cu alloy / Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 576. P. 350 357. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.182
- 8. Verstraete K., Helbert A., Brisset F., et al. Microstructure, mechanical properties and texture of an AA6061/AA5754 composite fabricated by cross accumulative roll bonding / Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 640. P. 235 – 242. DOI: 10.1016/j.msea.2015.05.106
- 9. Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G., Krymskaya O. A., et al. Optimization of the procedure for determining integral texture parameters of products from zirconium-based alloys using the orientation distribution function / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 130. DOI: 10.1088/1757-899X/130/1/012056
- Hattal A., Chauveau T., Djemai M., et al. Data related to spectrum analyzes for phasesidentification, microstructure and mechanicalproperties of additive manufactured Ti6Al4V reinforced with nano Yttria stabilized zirconia / Data in Brief. 2020. Vol. 29. P. 1 – 8. DOI: 10.1016/j.dib.2020.105249
- Bunge H.-J. Texture analysis in materials science. Mathematical methods. — London: Butterworths, 1982. — 420 p.
- Matthies S. Standart Functions in Texture Analysis / Phys. Stat. Sol. (b). 1980. Vol. 101. P. 111 – 115.
- Савелова Т. И., Иванова Т. М. Методы восстановления функции распределения ориентации по полюсным фигурам (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 25 – 33.
- Savyolova T. I., Kurtasov S. F. ODF restoration by orientations grid / Proceeding of the 14th International Conference on Texture of Materials. — Louven, Belgium, 2005. P. 1693 – 1697.
- Куртасов С. Ф. Методика количественного анализа текстур прокатки материалов с кубической симметрией кристаллической решетки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 7. С. 41 – 44.
- 16. Шамрай В. Ф., Серебряный В. Н. Исследования текстурированных материалов в лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН. Ч. 1. Текстуры материалов из алюминий-литиевых сплавов / Цветные металлы. 2011. № 5. С. 59 – 64.
- 17. Серебряный В. Н., Рохлин Л. Л., Монина А. Н. Текстура и анизотропия механических свойств магниевого сплава Mg Y Gd Zr / Перспективные материалы. 2013. № 7. С. 12 20.
- Арышенский Е. В., Серебряный В. Н., Тептерев М. С., Гречникова А. Ф. Исследование закономерностей текстурообразования при холодной прокатке и отжиге в сплаве 8011 / Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 9. С. 974 – 981.
- Иванова Т. М., Серебряный В. Н. Восстановление функции распределения ориентировок с помощью текстурных компонент с круговыми нормальными распределениями / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 43 47.
- Dobatkin S., Galkin S., Estrin Yu., et al. Grain refinement, texture, and mechanical properties of magnesium alloy after radial-shear rolling / Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 774. P. 969 – 979.
- Estrin Yu., Martynenko N., Anisimova N., et al. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on the Microstructure, the Mechanical and Corrosion Properties and the Anti-Tumor Activity of Magnesium Alloyed with Silver / Materials. 2019. Vol. 12. DOI: 10.3390/ma12233832
- Bukharova T. I., Savyolova T. I. Application of Normal Distributions on SO(3) and for Sⁿ Orientation Distribution Function Approximation / Textures and microstructures. 1993. Vol. 21. P. 161 – 176.
- Василенко Г. И. Теория восстановления сигналов. М.: Советское радио, 1979. — 271 с.
- Huang T. S., Barker D. A., Berger S. P. Iterative Image Restoration / Applied Optics. 1975. Vol. 14. N 5. P. 1165 – 1168.

- Matthies S. On the basic elements of and practical experiences with the WIMV algorithm — an odf reproduction method with conditional ghost correction / Proc. 8th Int. Conf. of Textures of Materials (ICOTOM8). — Santa Fe, NM, USA: The Metallurgical Society, 1988. P. 37 – 48.
- Matthies S., Venk H., Vinel G. Some basic concepts of texture analysis and comparison of three methods to calculate orientation distributions from pole figures / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 285 – 304.
- Савелова Т. И., Иванова Т. М., Сыпченко М. В. Методы решения некорректных задач текстурного анализа и их приложения. — М.: НИЯУ МИФИ, 2012. — 268 с.
- 28. Шамрай В. Ф., Лившиц В. А., Серебряный В. Н. и др. Опыт использования дифрактометра ДРОН-7 с приставкой ПГТМ для исследования текстур / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 32 – 35.
- Серебряный В. Н., Куртасов С. Ф., Литвинович М. А. Изучение ошибок ФРО при обращении полюсных фигур с использованием статистического метода гребневых оценок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С. 29 – 35.

REFERENCES

- 1. **Pawlik K.** Determination of the Orientation Distribution Function from Pole Figures in Arbitrarily Defined Cells / Phys. Stat. Sol. (b). 1986. Vol. 134. P. 477 – 483.
- Pawlik K., Pospiech J., Lucke K. The ODF approximation from pole figures with the aid of the ADC method / Textures and Microstructures, 1991. Vol. 14 – 18. P. 25 – 30.
- Kim S.-H., You B.-S., Yim C. D., Seo Y.-M. Texture and microstructure changes in asymmetrically hot rolled AZ31 magnesium alloy sheets / Materials Letters. 2005. Vol. 59. N 29 – 30. P. 3876 – 3880. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.024
- Alilil B., Bradail D., Mathon M., et al. On the rolling and annealing texture in a Cu – 15Ni – 8Sn (wt. %) alloy / Kovove Mater. 2008. Vol. 46. N 6. P. 371 – 376.
- 5. Gurao N., Ali A., Suwas S. Study of texture evolution in metastable β -Ti alloy as a function ofstrain path and its effect on a transformation texture / Materials Science and Engineering A. 2009. Vol. 504. P. 24 35. DOI: 10.1016/j.msea. 2008.11.053
- Abreu H., Silva M., Herculano L., Bhadeshia H. Texture Analysis of Deformation Induced Martensite in an AISI 301L Stainless Steel: Microtexture and Macrotexture Aspects / Materials Research. 2009. Vol. 12. N 3. P. 291 – 297. DOI: 10.1590/ S1516-14392009000300008
- Shaeri M. H., Salehi M. T., Seyyedein S. H., et al. Characterization of microstructure and deformation texture during equalchannel Angular pressing of Al Zn Mg Cu alloy / Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 576. P. 350 357. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.182
- Verstraete K., Helbert A., Brisset F., et al. Microstructure, mechanical properties and texture of an AA6061/AA5754 composite fabricated by cross accumulative roll bonding / Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 640. P. 235 – 242. DOI: 10.1016/j.msea.2015.05.106
- Perlovich Yu. A., Isaenkova M. G., Krymskaya O. A., et al. Optimization of the procedure for determining integral texture parameters of products from zirconium-based alloys using the orientation distribution function / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 130. DOI: 10.1088/ 1757-899X/130/1/012056
- Hattal A., Chauveau T., Djemai M., et al. Data related to spectrum analyzes for phasesidentification, microstructure and mechanicalproperties of additive manufactured Ti6Al4V reinforced with nano Yttria stabilized zirconia / Data in Brief. 2020. Vol. 29. P. 1 – 8. DOI: 10.1016/j.dib.2020.105249
- Bunge H.-J. Texture analysis in materials science. Mathematical methods. — London: Butterworths, 1982. — 420 p.

- Matthies S. Standart Functions in Texture Analysis / Phys. Stat. Sol. (b). 1980. Vol. 101. P. 111 – 115.
- Savyolova T. I., Ivanova T. M. Methods of orientation distribution function restoration for pole figures (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 7. P. 25 – 33 [in Russian].
- Savyolova T. I., Kurtasov S. F. ODF restoration by orientations grid / Proceeding of the 14th International Conference on Texture of Materials. — Louven, Belgium, 2005. P. 1693 – 1697.
- Kurtasov S. F. Technique of the quantitative analysis of texture rolling of materials with a cubic symmetry of the crystal lattice / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 7. P. 41 – 44 [in Russian].
- Shamray V. F., Serebryany V. N. Researches of textured materials in laboratory of crystal-structure researches at the Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS. Part 1. Textures of materials of aluminium-lithium alloys / Tsvetnye metally. 2011. N 5. P. 59 64 [in Russian].
- Serebryany V. N., Rokhlin L. L., Monina A. N. Texture and Anisotropy of Mechanical Properties of the Magnesium Alloy of Mg – Y – Gd – Zr System / Perspekt. Mater. 2013. N 7. P. 12 – 20 [in Russian].
- Aryshenskii E. V., Serebryany V. N., Tepterev M. S., Grechnikova A. F. Study of the Laws of Texture Formation in the Alloy 8011 during Cold Rolling and Annealing / The Physics of Metals and Metallography. 2015. Vol. 116. N 9. P. 925 – 931.
- Ivanova T. V., Serebryany V. N. Restoration of orientation distribution function using texture components with radial normal distributions / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. P. 43 – 47 [in Russian].
- Dobatkin S., Galkin S., Estrin Yu., et al. Grain refinement, texture, and mechanical properties of magnesium alloy after radial-shear rolling / Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 774. P. 969 – 979.
- 21. Estrin Yu., Martynenko N., Anisimova N., et al. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on the Microstructure, the Mechanical and Corrosion Properties and the Anti-Tumor Activity of Magnesium Alloyed with Silver / Materials. 2019. Vol. 12. DOI: 10.3390/ma12233832
- Bukharova T. I., Savyolova T. I. Application of Normal Distributions on SO(3) and for Sⁿ Orientation Distribution Function Approximation / Textures and microstructures. 1993. Vol. 21. P. 161 176.
- Vasilenko G. I. The signal restoration theory. Moscow: Sovetskoe radio, 1979. — 271 p. [in Russian].
- Huang T. S., Barker D. A., Berger S. P. Iterative Image Restoration / Applied Optics. 1975. Vol. 14. N 5. P. 1165 – 1168.
- 25. Matthies S. On the basic elements of and practical experiences with the WIMV algorithm — an odf reproduction method with conditional ghost correction / Proc. 8th Int. Conf. of Textures of Materials (ICOTOM8). — Santa Fe, NM, USA: The Metallurgical Society, 1988. P. 37 – 48.
- Matthies S., Venk H., Vinel G. Some basic concepts of texture analysis and comparison of three methods to calculate orientation distributions from pole figures / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 285 – 304.
- 27. Savyolova T. I., Ivanova T. M., Sypchenko M. V. Methods for solving ill-posed problems of texture analysis and their applications. — Moscow: NRNU MEPI, 2012. — 268 p. [in Russian].
- 28. Shamray V. F., Livshic V. A., Serebryany V. N., et al. The experience of using a DRON-7 diffractometer with a PGTM attachment for texture research / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 1. P. 32 – 35 [in Russian].
- 29. Serebryany V. N., Kurtasov S. F., Litvinovich M. A. The ODF error study in pole figures conversion using the statistical method of ridge estimates / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 4. P. 29 – 34 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-45-51

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА α- И ПСЕВДО-α-ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© Павел Валерьевич Андреев^{1,2*}, Ксения Евгеньевна Сметанина¹, Дарья Алексеевна Гудзь¹, Наталия Юрьевна Табачкова^{3,4}, Яна Сергеевна Шадрина¹

- ¹ Национальный исследовательский нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Россия, 603105, г. Нижний Новгород, ул. Ашхабадская, д. 4.
- ² Институт химии высокочистых веществ имени Γ. Г. Девятых РАН, Россия, 603951, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49; *e-mail: andreev@phys.unn.ru
- ³ НИТУ «МИСИС», Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., д. 4.
- ⁴ Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38.

Статья поступила 22 мая 2020 г. Поступила после доработки 23 июня 2020 г. Принята к публикации 26 июня 2020 г.

Титановые сплавы широко применяют в качестве материалов для элементов ядерных энергетических установок, к которым предъявляются высокие требования надежности. Цель данной работы — разработка методики рентгенодифракционного исследования образцов α- и псевдо-α-титановых сплавов ПТ-3В, ПТ-7М и ВТ1-0. Обработку поверхности образцов для испытаний с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuKα-излучение) осуществляли с помощью полировки (механической и электрохимической) и химического травления. Установлено, что сплавы ПТ-3В и ПТ-7М характеризуются смешанной структурой, состоящей из α- и α'-фаз, по границам зерен которых наблюдается выделение субмикронных частиц β-фазы. Результаты рентгенофазового анализа, которые сопоставляли с данными металлографии и электронной микроскопии, в значительной степени зависят от способа, качества и продолжительности обработки поверхности. Электрохимическая полировка и обработка кислотой приводят к уменьшению ширины дифракционных максимумов и более явному проявлению их «тонкой» структуры. «Расщепление» основных рентгеновских пиков титана — следствие тонкой структуры первичного рентгеновского излучения (Ка_{1,2}-дублет). Зависимость от способа и качества подготовки поверхности снижает достоверность количественного анализа фазового состава. Поэтому необходима верификация результатов с помощью прямых методик исследования структуры сплавов.

Ключевые слова: титановые сплавы; рентгеновский фазовый анализ; механическая полировка; электрохимическая полировка.

X-RAY POWDER DIFFRACTION ANALYSIS OF THE PHASE COMPOSITION OF α- AND NEAR-α-TITANIUM ALLOYS

© Pavel V. Andreev^{1,2*}, Ksenia E. Smetanina¹, Daria A. Gudz¹, Nataliya Yu. Tabachkova^{3,4}, Yana S. Shadrina¹

- ¹ Lobachevsky State University, 4, ul. Ashkhabadskaya, Nizhny Novgorod, 603105, Russia.
- ² Institute of Chemistry of High-Purity Substances, RAS, 49, ul. Tropinina, Nizhny Novgorod, 603951, Russia; *e-mail: andreev@phys.unn.ru
- ³ National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninsky pr., Moscow, 119049, Russia.
- ⁴ Prokhorov General Physics Institute, RAS, 38, ul. Vavilova, Moscow, 119991, Russia.

Received May 22, 2020. Revised June 23, 2020. Accepted June 26, 2020.

Titanium alloys are widely used as materials for the elements of nuclear power plants, which are subject to high reliability requirements. The goal of the study is to develop X-ray diffraction analysis of the phase composition of α - and near- α -titanium alloys. Surface treatment of the samples of titanium alloys PT-3V, PT-7M and VT1-0 was carried out by mechanical, electrochemical polishing and chemical etching. It is shown that PT-3V and PT-7M alloys are characterized by a mixed structure consisting of α - and α '-phases with precipitation of submicron particles of the β -phase along the grain boundaries. The results of X-ray diffraction analysis of the samples obtained on an X-ray diffractometer Shimadzu XRD-7000 (CuK α radiation) were compared with the data of metallography and electron microscopy. It is shown that the results of X-ray diffraction analysis strongly depend on the method, quality and duration of the surface treatment of the samples. Electrochemical polishing and acid treatment reduce the width of diffraction peaks and

lead to a more pronounced manifestation of their "fine" structure thus demonstrating the presence of at least two crystalline phases in the alloys. "Splitting" of the main X-ray peaks of titanium is a consequence of the fine structure of primary X-ray radiation ($K\alpha_{1,2}$ -doublet). Presence of "fine" structure of X-ray peaks and correlation between the intensities of different peaks appears to depend essentially on the mode and quality of surface treatment of the titanium alloy thus reducing the reliability of quantitative analysis of the phase composition of titanium alloys without verification of the results by direct methods of studying alloy structure.

Keywords: titanium alloys; X-ray phase analysis; mechanical polishing; electromechanical polishing.

Введение

В настоящее время к надежности ядерных энергетических установок (ЯЭУ), а соответственно, и к эксплуатационным характеристикам конструкционных материалов, применяемых для их изготовления, предъявляются повышенные требования [1-2]. Обеспечить необходимую эксплуатационную надежность теплообменного оборудования ЯЭУ позволяют титановые α-сплавы с малым (не более 5% об.) содержанием частиц β -фазы, характеризующиеся прочностью, пластичностью и устойчивостью к высоким нагрузкам и температурам [1-4].

Коррозионная стойкость сплавов в условиях воздействия повышенных температур и солевых отложений (так называемой горячей солевой коррозии) в значительной степени определяется их фазовым составом. Изменение структурно-фазового состояния границ зерен при интенсивной пластической деформации дает возможность существенно повысить стойкость ультрамелкозернистых титановых сплавов к горячей солевой коррозии и коррозионно-усталостному разрушению [5 – 7].

Фазовые превращения в титановых славах проходят с образованием метастабильных фаз, значительно влияющих на свойства металла. Так, при закалке из β -области в низколегированных сплавах наблюдается мартенситный переход $\beta \rightarrow \alpha'$, а в сплавах с переходными элементами формирование мартенситной α'' -фазы [1, 8, 9]. Морфологическое подобие α' - и α'' -фаз, образующихся в результате превращения β -фазы в низкотемпературную модификацию твердого раствора на основе α -Ti [9], требует при металлографических испытаниях использования методов рентгенофазового анализа (РФА). Кристаллогра-

Таблица 1. Кристаллографическое описание фаз титана **Table 1.** Structural parameters of titanium crystal phases

фические параметры фаз титана приведены в табл. 1.

Обычно подготовка образцов для РФА включает операции шлифования и полирования. Механическая полировка титана алмазной пастой сопровождается интенсивным наклепом поверхности, что приводит к необходимости электролитической полировки на завершающей стадии пробоподготовки. Особенность анодной обработки образца состоит в том, что при использовании в качестве электролитов кислот (HNO₃, H₂SO₄ и др.) происходит быстрое пассивирование поверхности, и процесс растворения прекращается. Для эффективного анодного растворения требуется вводить в состав электролита активирующие добавки (например, плавиковую кислоту), в присутствии которых коррозионное разрушение пассивированной поверхности интенсифицируется и шлиф «перетравливается». Чтобы избежать этого, воду в электролите полностью или частично заменяют неводными растворителями (метанолом, безводной уксусной кислотой и др.) и снижают рабочую температуру [10-12]. Такой способ подготовки хорошо зарекомендовал себя при электронно-микроскопических исследованиях, однако электрохимическая полировка поверхности может менять характер дифракционной картины при РФА за счет «альфирования» («аcase-эффекта»), возникающего при насыщении кислородом поверхностного слоя титана [13 – 15].

Цель работы — разработка методики рентгенодифракционного исследования а- и псевдоа-титановых сплавов.

Фаза	C .	Пространственная Параметры элементарно	метры элементарной яч	нейки	
	Сингония группа	группа симметрии	a, Å	$b, \mathrm{\AA}$	<i>c</i> , Å
α-Ti	Гексагональная (ГПУ)	P6 ₃ /mmc	2,90	—	4,67
α′	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	2,94	_	4,67
α′′	Ромбическая	Cmcm	2,996	4,98	4,65
β	Кубическая (ОЦК)	Im3m	3,27	—	—

Материалы, методы, оборудование

Исследовали образцы промышленных титановых сплавов ПТ-7М, ПТ-3В и ВТ1-0, полученных по стандартным режимам термодеформационной обработки. ПТ-7М и ВТ1-0 относятся к группе α-, ПТ-3В — псевдо-α-титановых сплавов. Химический состав сплавов представлен в табл. 2.

Испытания проводили на поверхности свежего среза. Поверхность готовили с использованием механической шлифовки и полировки алмазными пастами различной дисперсности. После обработки уровень шероховатости составлял менее 1 мкм (алмазная паста 1/0). Образующийся наклепанный слой устраняли при помощи электролитической полировки в электролите (75 % H₂SO₄ + 25 % HF, напряжение — 9 В, сила тока — 2,5 А, продолжительность — 30, 120 с). Химическое травление шлифов осуществляли концентрированной плавиковой кислотой (продолжительность — 5 с).

Для РФА использовали порошковый дифрактометр Shimadzu XRD-700 (Япония) (СиКа-излучение, $\lambda = 1,5406$ Å, схема Брэгга – Брэнтано, ориентация гониометра — вертикальная), для микроструктурных исследований — интерференционный (Leica IM DRM), растровый электронный (Jeol JSM-6490, с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350) и просвечивающий электронный (Jeol JEM-2100, с энергодисперсионным микроанализатором JED-2300 EDS) микроскопы.

При выборе режимов рентгеновских испытаний с помощью теоретических дифрактограмм фаз α- и β-Ті для СиКα-излучения определяли необходимый диапазон углов съемки (2θ = 34 – 42°), в котором наблюдались дифракционные пики (100), (002) и (101) α-Ті. Принятые параметры съемки: ширина щели — 0,15 мм, шаг сканирования — 0,02°, время экспозиции — 6 с [5, 6]. «Глубина дифракции» для выбранных условий — ~8 мкм.

Для большинства способов обработки основные пики α-Ті состоят из двух или более близко расположенных дифракционных максимумов. Такое «расщепление» может свидетельствовать о наличии в структуре сплавов кристаллических фаз с близкими параметрами кристаллической решетки (например, α-, α'- и α''-фазы). Поэтому это учитывали при выборе режима съемки.

Обсуждение результатов

На рис. 1, 2 представлены результаты исследования микроструктуры образцов.

Видно, что микроструктура сплава ВТ1-0 неоднородна, в ней присутствуют достаточно круп-

7KV 10µm 09 40 ВЕС

Рис. 1. Микроструктура α-сплава ВТ1-0 **Fig. 1.** The microstructure of VT1-0 α-titanium alloy

ные рекристаллизованные зерна (средний размер — 10 – 20 мкм). Отметим, что зерна равноосной формы достаточно типичны для α-фазы титана [8].

В случае ПТ-7М зерна титана имеют игольчатую форму, их можно охарактеризовать как а'или а''-фаза [8]. На границах зерен (режим контраста от атомного номера — Z-контраста) прослеживаются субмикронные светлые частицы с повышенной концентрацией циркония.

Сплав ПТ-3В имеет разнозернистую микроструктуру, в которой участки с крупными (30 – 50 мкм) равноосными зернами α-фазы чередуются с зернами α'-фазы пластинчатой формы (размер — 3 – 5 мкм). На границах зерен α'-фазы присутствуют светлые частицы, обогащенные ванадием. Поскольку ванадий — β-стабилизатор [8], можно предположить, что выделившиеся по

Таблица 2. Химический состав титановых сплавов (% масс.)

Table 2.	Chemical	composition	of titanium	allovs	(wt.%)	ļ
----------	----------	-------------	-------------	--------	--------	---

	Сплав						
	BT1-0	ПТ-3В	Π T-7M				
Al	0,62	4,73	2,45				
\mathbf{Zr}	0,02	0,019	2,63				
V	—	1,88	0,002				
Si	0,016	0,03	0,02				
Fe	0,059	0,11	0,086				
Sn	_		0,005				
Nb	_		0,024				
O_2	_	0,042	0,12				
H_2	_	0,004	0,001				
N_2	_	0,01	0,003				
С	—	0,0024	0,028				



Рис. 2. Микроструктура титановых сплавов ПТ-7М (*a*, *б*) и ПТ-3В (*b*, *c*), в том числе в режиме Z-контраста соответственно **Fig. 2.** The microstructure of PT-7M (*a*, *b*) and PT-3V (*c*, *d*) titanium alloys including in Z-contrast mode, respectively



Рис. 3. Частицы β -фазы (указаны стрелкой) (сплав ПТ-3В)

Fig. 3. $\beta\text{-Phase particles in the light field (indicated by the arrow) (PT-3V alloy)$

границам зерен частицы второй фазы — β-фаза. Причем их объемная доля и размер заметно больше, чем в сплаве ПТ-7М. Данные просвечивающей электронной микроскопии (режим светлого поля) (рис. 3) и анализ электронограмм подтвердили, что параметры кристаллической решетки выделившейся частицы близки к кубической решетке β-фазы.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры свидетельствуют, что внутри мелких зерен α -фазы титана (данные дифракционных картин для отдельных зерен крупнокристаллического сплава свидетельствуют, что это именно зерна α -Ti) присутствуют хаотически расположенные решеточные дислокации (рис. 4). Углы разориентировки образуемых ими границ достигают 120° (в тройных стыках).

Обработку поверхности образцов проводили поэтапно:

1-4) механическая полировка алмазной пастой (дисперсность 20-28, 10-14, 3-5 и менее 1 мкм);

5-6) электрохимическая полировка в течение 30 и 120 с;

7) повторная механическая полировка алмазной пастой (дисперсность менее 1 мкм) с после-



Рис. 4. Равноосное зерно а-Ті и его электронограмма (сплав ПТ-3В) (контур указывает границы зерна)

Fig. 4. The small α -Ti grain and its TEM diffraction pattern (PT-3V alloy) (the contour indicates the grain boundaries)

дующей электрохимической полировкой в течение 120 с;

8) химическое травление в плавиковой кислоте.

После каждого из этапов осуществляли съемку дифрактограмм (рис. 5).

Выявили, что «тонкая» структура рентгеновских пиков отчетливо проявляется на этапах обработки 5 (сплавы ПТ-3В, ВТ1-0) и 8 (ПТ-7М), на других этапах она отсутствует. Это связано с шероховатостью или наклепом при механической обработке и с эффектом «альфирования» при химической обработке поверхности. Отметим, что «расщепление» пиков практически не фиксируется даже в случае весьма качественной механической полировки с помощью алмазных паст 3/5и 1/0 (дифрактограммы 3 и 4). Пики, соответствующие частицам α' - и β -фаз, не наблюдали, что, вероятно, обусловлено малостью их объемной доли и субмикронным размером.

Проявление «тонкой» структуры основных рентгеновских пиков (их «расщепление») — следствие тонкой структуры первичного рентгеновского излучения ($K\alpha_{1,2}$ -дублет). Если качество дифрактограммы позволяет разделить пики дифракции от $K\alpha_{1,2}$ -дублета, то можно утверждать, что качество эксперимента близко к предельно возможному для данного прибора.

Для проведения количественного фазового анализа необходимо убедиться в отсутствии влияния дефектных поверхностных слоев на относительные интенсивности составляющих пика,



Рис. 5. Дифрактограммы сплавов ПТ-3В (*a*), ПТ-7М (*б*) и ВТ1-0 (*в*) (нумерация соответствует этапу обработки поверхности)

Fig. 5. The diffraction patterns of titanium alloys PT-3V (*a*), PT-7M (*b*), and VT1-0 (*c*) (numbering corresponds to the stage of surface treatment)

имеющего «тонкую» структуру. Для упрощения предположили, что каждая из имеющихся в со-



Рис. 6. Диаграммы относительных интенсивностей пиков α-Ті для различных этапов обработки поверхности сплавов ПТ-3В (*a*), ПТ-7М (*б*) и ВТ1-0 (*в*) (□ — I(100)/I(101), ■ — I(002)/I(101))

Fig. 6. The diagrams of relative intensities of α -Ti peaks for different stages of surface treatment of PT-3V (*a*), PT-7M (*b*), and VT1-0 (*c*) alloys $(\Box - I(100)/I(101), \blacksquare - I(002)/I(101))$

ставе образца кристаллических фаз (α или α') вносит одинаковый вклад в наблюдаемые дифракционные пики. При этом критерий повторяемости результатов рентгенодифракционных испытаний — постоянство отношения интегральных интенсивностей пары анализируемых максимумов.

Для пиков на дифрактограммах (см. рис. 5) рассчитывали интегральные интенсивности и полуширину на полувысоте. Расчет проводили методом суммирования интенсивностей каждой экспериментальной точки пика без учета постоянной составляющей фонового сигнала с использованием пакета Wolfram Mathematica.

На рис. 6 для исследуемых образцов приведены значения относительных интегральных интенсивностей I(100)/I(101) и I(002)/I(101). Видно, что относительные интенсивности меняются при изменении способа обработки. Это свидетельствует о существенном влиянии состояния поверхностного слоя на соотношение интенсивностей дифракционных пиков.

Зависимость «тонкой» структуры рентгеновских пиков и соотношения между интенсивностями различных максимумов от способа и качества подготовки поверхности снижает достоверность количественного анализа фазового состава титановых сплавов. Для верификации результатов необходимо использовать прямые методики исследования структуры (металлографию, растровую и просвечивающую электронную микроскопию).

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что зависимость результатов рентгенодифракционных испытаний от способа подготовки поверхности титановых а- и псевдо-а-сплавов высока. Электрохимическая полировка и обработка кислотой приводят к видимому уменьшению ширины дифракционных максимумов и более явному проявлению их «тонкой» структуры, связанной со спектром используемого источника рентгеновского излучения (Ка_{1.2}-дублет). При этом электрохимическая полировка, выполненная после предварительной механической шлифовки, ведет к изменению относительных интенсивностей дифракционных пиков при различной продолжительности обработки. Корректное количественное определение содержания α'- и β-фаз в исследуемых образцах сплавов ПТ-3В, ПТ-7М и В1-0 с использованием рентгеновских методов может быть выполнено только в случае применения независимых методик, позволяющих достоверно оценить присутствие частиц второй фазы. Качественный анализ, включающий подготовку анализируемой поверхности и рентгеновскую съемку до и после испытания, возможен, если подготовленная поверхность не нарушается.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-73-00295).

Благодарности

Авторы благодарят П. В. Тряева (АО «ОКБМ Африкантов», г. Нижний Новгород) за предоставление образцов и проведение работ по анализу химического состава титановых сплавов, А. В. Пискунова (ННГУ имени Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород) за рекомендации по выбору режимов электрополировки образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Горынин И. В., Чечулин Б. Б. Титан в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1990. — 400 с.
- Горынин И. В., Орыщенко А. С., Леонов В. П. и др. Морские титановые сплавы — настоящее и будущее / Вопросы материаловедения. 2014. № 2. С. 36 – 47.
- Горынин И. В., Леонов В. П., Кудрявцев А. С. и др. Титановые сплавы в паротурбиностроении / Вопросы материаловедения. 2014. № 2. С. 48 – 62.
- Орыщенко А. С., Леонов В. П., Ртищева Л. П. и др. Современное состояние производства и применение труб из титановых сплавов в атомной энергетике и судостроении / Титан. 2018. № 3(61). С. 21 – 32.
- Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., et al. Study of mechanical properties and corrosive resistance of ultrafine-grained a-titanium alloy Ti-5Al-2V / Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 723. P. 354 – 367. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.220.
- Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., et al. Effect of severe plastic deformation realized by rotary swaging on the mechanical properties and corrosion resistance of near-α-titanium alloy Ti-2.5Al-2.6Zr / Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 785. P. 1233 – 1244. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019. 01.268.
- Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Berendeev N. N., et al. Corrosion fatigue crack initiation in ultrafine-grained near-a titanium alloy PT7M prepared by Rotary Swaging / Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 790. P. 347 – 362. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.146.
- 8. Чечулин Б. Б. Титановые сплавы в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1977. 248 с.
- 9. Аношкин Н. Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1980. — 464 с.
- Попилов Л. Я., Зайцева Л. П. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов. — М.: Металлургиздат, 1963. — 410 с.
- Cunying Xu, Yixin Hua. Electrochemical Preparation of Titanium and its Alloy in Ionic Liquid. Chapter 18 / Ionic Liquids — Current State of the Art. — IntechOpen, 2015. P. 481 – 503. DOI: 10.5772/59141.
- Anasane S., Bhattacharyya B. Electrochemical Micromachining of Titanium and Its Alloys / Non-Traditional Micromachining Processes. — Springer International Publishing, 2017. P. 337 – 365. DOI: 10.1007/978-3-319-52009-4_9.
- Donachie M. J. Titanium: a technical guide. ASM International, 2000. — 381 p.
- Malinov S., Sha W., Guo Z., et al. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys / Materials Characterization. 2002. Vol. 48. P. 279 – 295. DOI: 10.1016/S1044-5803(02)00286-3.
- Boonchuduang T., Bootchanont A., Klysubun W., et al. Formation of Alpha-Case Layer During Investment Casting of Pure Ti and Ti-6Al-4V Using Comparative XRD and EXAFS Investigation / Metallurgical and Materials Transactions A. 2020. Vol. 51. P. 586 – 596. DOI: 10.1007/s11661-019-05541-1.

REFERENCES

- Gorynin I. V., Chechulin B. B. Titanium in mechanical engineering. Moscow: Mashinostroenie, 1990. 400 p. [in Russian].
- Oryshchenko A. S., Gorynin I. V., Leonov V. P., et al. Marine Titanium Alloys — Present and Future / Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. Vol. 6. P. 571 – 579. DOI: 10.1134/ S2075113315060106.
- Leonov V. P., Gorynin I. V., Kudryavtsev A. S., et al. Titanium alloys in stream turbine construction / Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. Vol. 6. P. 580 – 590. DOI: 10.1134/ S2075113315060076.
- Oryshchenko A. S., Leonov V. P., Rtishcheva L. P., et al. Current state of production and use of pipes made of titanium alloys in nuclear power engineering and shipbuilding / Titan. 2018. Vol. 3(61). P. 21 – 32 [in Russian].
- Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., et al. Study of mechanical properties and corrosive resistance of ultrafinegrained a-titanium alloy Ti-5Al-2V / Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 723. P. 354 – 367. DOI: 10.1016/j.jallcom. 2017.06.220.
- Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., et al. Effect of severe plastic deformation realized by rotary swaging on the mechanical properties and corrosion resistance of near-α-titanium alloy Ti-2.5Al-2.6Zr / Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 785. P. 1233 – 1244. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019. 01.268.
- Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Berendeev N. N., et al. Corrosion fatigue crack initiation in ultrafine-grained near-α titanium alloy PT7M prepared by Rotary Swaging / Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 790. P. 347 – 362. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.146.
- Chechulin B. B. Titanium alloys in mechanical engineering. — Leningrad: Mashinostroenie, 1977. — 248 p. [in Russian].
- Anoshkin N. F. Titanium alloys. Metallography of titanium alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1980. — 464 p. [in Russian].
- Popilov L. Ya., Zaitseva L. P. Electropolishing and Etching of Metallographic Grindings. — Moscow: Metallurgizdat, 1963. — 410 p. [in Russian].
- Cunying Xu, Yixin Hua. Electrochemical Preparation of Titanium and its Alloy in Ionic Liquid. Chapter 18 / Ionic Liquids — Current State of the Art. — IntechOpen, 2015. P. 481 – 503. DOI: 10.5772/59141.
- Anasane S., Bhattacharyya B. Electrochemical Micromachining of Titanium and Its Alloys / Non-Traditional Micromachining Processes. — Springer International Publishing, 2017. P. 337 – 365. DOI: 10.1007/978-3-319-52009-4 9.
- Donachie M. J. Titanium: a technical guide. ASM International, 2000. — 381 p.
- Malinov S., Sha W., Guo Z., et al. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys / Materials Characterization. 2002. Vol. 48. P. 279 – 295. DOI: 10. 1016/S1044-5803(02)00286-3.
- Boonchuduang T., Bootchanont A., Klysubun W., et al. Formation of Alpha-Case Layer During Investment Casting of Pure Ti and Ti-6Al-4V Using Comparative XRD and EXAFS Investigation / Metallurgical and Materials Transactions A. 2020. Vol. 51. P. 586 – 596. DOI: 10.1007/s11661-019-05541-1.

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-52-62

ЭВОЛЮЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ОТВЕРСТИЯ ПРИ МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ ПО ДАННЫМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТРЕЩИНЫ УЗКИМИ НАДРЕЗАМИ

© Святослав Игоревич Елеонский¹, Юрий Григорьевич Матвиенко², Владимир Сергеевич Писарев^{1*}, Андрей Владимирович Чернов¹

¹ Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н. Е. Жуковского, Россия, 140180, Московская область, г. Жуковский, ул. Жуковского, д. 1; *e-mail: VSP5335@mail.ru

² Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4.

> Статья поступила 13 февраля 2020 г. Поступила после доработки 20 марта 2020 г. Принята к публикации 30 апреля 2020 г.

Предложен новый метод исследования влияния малоцикловой усталости на эволюцию величин параметров механики разрушения при нагружении плоских образцов с концентраторами напряжений. Рассмотрены три программы нагружения с постоянным значением размаха напряжений и различными коэффициентами асимметрии цикла, а также две программы с постоянным коэффициентом асимметрии и различными величинами размаха напряжений цикла. Одна программа — общая для обоих случаев. Все программы включают одноосное растяжение-сжатие. Каждую программу реализовывали путем испытания партии одинаковых образцов — от семи до девяти в каждой. Один образец из партии был предназначен для оценки долговечности. В рамках каждой программы остальные образцы доводили до различных стадий малоцикловой усталости. Экспериментальные данные получали для трещин различной длины, которые моделировали последовательностью из трех узких надрезов, начинающихся от сквозного отверстия в прямоугольном образце. Деформационный отклик на малое приращение длины надреза при постоянной внешней нагрузке измеряли с помощью метода электронной спекл-интерферометрии. Исходная экспериментальная информация — картины интерференционных полос, которые обеспечивали определение тангенциальных компонент перемещений непосредственно на берегах надреза. Таким образом, величины раскрытия надреза определяли по результатам прямых измерений. От измеренных перемещений к величинам коэффициентов интенсивности напряжений (КИН) и Тнапряжений переходили с помощью соотношений модифицированной версии метода последовательного наращивания длины трещины, которые основаны на формулировке Уильямса. Получены распределения параметров механики разрушения по длине надрезов на различных этапах циклического нагружения. На этой основе построены зависимости величин раскрытия, КИН и Т-напряжений для надрезов фиксированной длины от количества циклов нагружения. Установлено, что экспериментальные распределения величин КИН по периоду долговечности практически совпадают для всех четырех комбинаций параметров цикла нагружения.

Ключевые слова: малоцикловая усталость; метод последовательного наращивания длины трещины; параметры механики разрушения; электронная спекл-интерферометрия.

EVOLUTION OF THE FRACTURE MECHANICS PARAMETERS IN THE VICINITY OF THE HOLE IN CONDITIONS OF LOW-CYCLE FATIGUE ACCORDING TO THE DATA OF MODELING A CRACK WITH NARROW NOTCHES

© Svyatoslav I. Eleonsky¹, Yury G. Matvienko², Vladimir S. Pisarev^{1*}, Andrey V. Chernov¹

¹ N. E. Zhukovsky Central AeroHydrodynamics Institute, 1 Zhukovskogo ul., Zhukovsky, Moscow obl., 140180, Russia; *e-mail: VSP5335@mail.ru

² Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Science, 4, Malyj Khariton'evsky per., Moscow, 101990, Russia.

Received February 13, 2020. Revised March 20, 2020. Accepted April 30, 2020.

We propose a new method for studying the effect of low-cycle fatigue on the evolution of the fracture mechanics parameters in conditions of loading plane specimens with stress concentrators. Three programs of loading with a constant value of the stress range and different values of the stress ratio, as well as two programs with a constant value of the stress ratio but different stress ranges are considered. One program is common for both cases. All the programs include uniaxial tension-compression. Each program was implemented by testing a batch of the same specimens from seven to nine in each. One specimen from each batch was assigned to assess the durability. The other specimens were brought to various stages of low-cycle fatigue in each program. Experimental data were obtained for cracks of different length which were modeled by a sequence of three narrow notches launched from a through hole in a rectangular specimen. Each notch was exposed to constant external load of the same level. The deformation response to a small increment in the notch length at a constant external load was measured at different stages of low-cycle fatigue using electronic speckle pattern interferometry. The interference fringe patterns used as initial experimental data provided determination of the tangential components of in-plane displacements directly on the notch sides and the values of notch opening were thus determined from the results of direct measurements. The transition from measured displacement components to the values of the stress intensity factor and T-stress was performed using the relationships of a modified version of the crack compliance method based on Williams formulation. Distributions of the fracture mechanics parameters along the notches were obtained at various stages of cyclic loading. The dependences of the crack mouth opening displacement, the stress intensity factor and the T-stress on the number of loading cycles are constructed for the notches of a fixed length at different stages of low-cycle fatigue. It is shown that experimental distributions of the stress intensity factor values over the life time practically coincide for all four combinations of the loading cycle parameters.

Keywords: low-cycle fatigue; crack compliance method; fracture mechanics parameters; electronic speckle pattern interferometry.

Введение

Исследования процессов накопления повреждений, зарождения усталостной трещины и ее дальнейшего роста, которые происходят в нерегулярных зонах металлических конструкций в процессе малоцикловой усталости, являются необходимым звеном при анализе и обосновании как статической, так и усталостной прочности [1 – 4]. Методы линейной механики разрушения широко используются для анализа накопления повреждений и оценки на его основе долговечности конструкций [5].

Необходимость разнообразных экспериментальных исследований процессов накопления усталостных повреждений, особенно при наличии упругопластических деформаций, локальных многократно обоснована в литературе (см., например, [1-3]). Методики, основанные на оптических и оптико-интерференционных измерениях, наиболее эффективны для количественного описания эволюции упругопластических деформаций [6-8]. Многочисленные методы измерения полей перемещений и деформаций используют для экспериментального определения параметров механики разрушения и оценки накопления повреждений [9 – 29]. Большинство из этих подходов включают измерения тангенциальных компонент перемещений в окрестности трещины постоянной длины при пошаговом увеличении внешней нагрузки.

Существует, можно сказать, альтернативный подход к экспериментальному определению параметров механики разрушения. Это метод последовательного наращивания длины трещины

(ПНДТ) для измерения остаточных напряжений, первоначально предложенный авторами работ [30, 31]. В отличие от подходов традиционных методов экспериментальной механики разрушения, в методе ПНДТ используют измерения деформационного отклика на малое приращение длины узкого надреза без изменения внешней нагрузки. Другими словами, данный подход базируется на релаксации исследуемого поля напряжений после последовательного нанесения надрезов и последующих измерениях соответствующих деформационных откликов. Начальная версия метода ПНДТ требовала сложного математического аппарата, большого объема вычислений и была направлена только на определение остаточных напряжений. В качестве следующего шага была предложена более простая версия анализа, которая использует соотношения линейной механики разрушения [32, 33]. Данный подход обеспечивает получение коэффициента интенсивности напряжений (КИН) К₁ как функции длины надреза непосредственно по результатам измерения деформационного отклика. Модифицированная версия метода ПНДТ дает возможность высокоточного определения раскрытия в вершине надреза (CMOD), КИН и *Т*-напряжений [34]. Анализ изменения величин параметров механики разрушения, которые относятся к надрезам одинаковой длины на различных этапах малоцикловой усталости, может служить основой для количественного описания степени поврежденности материала. Естественно, что подобная информация необходима для нескольких программ нагружения, которые отличаются величи-



Рис. 1. Геометрические параметры исследуемых образцов **Fig. 1.** Geometric parameters of the specimens under study

нами коэффициента асимметрии цикла и размаха напряжений. Первые попытки применения подобного подхода привели к весьма интересным результатам [35, 36].

Основная цель данной работы — получение новых экспериментальных данных, которые описывают влияние изменения коэффициента асимметрии и размаха напряжений цикла на эволюцию параметров механики разрушения для трещин различной длины, которые моделируются последовательностью узких надрезов, начинающихся от сквозного отверстия в прямоугольном образце, на различных этапах малоциклового нагружения.

Методы исследования

Исследовали плоские образцы размерами $180 \times 30 \times 4$ мм, изготовленные из алюминиевого сплава 2024 (рис. 1). Механические свойства материала, которые установлены стандартными испытаниями на растяжение, составляют: модуль упругости $E = 74\ 000\ M\Pi a$; коэффициент Пуассона v = 0,33; предел текучести $\sigma_{0,2} = = 330\ M\Pi a$.

Всего испытано 32 образца. Все они изготовлены из одной цельной заготовки по одинаковой технологии. Отсутствие остаточных напряжений установлено на основе совместного применения метода сверления отверстия и электронной спекл-интерферометрии [37]. Во всех исследуемых купонах выполнены центральные сквозные отверстия диаметром $2r_0 = 3$ мм. Образцы, разделенные на четыре группы, подвергали одноосному растяжению-сжатию при помощи электромеханической испытательной машины Walter + Bai AG, Туре LFM-Z 200 с диапазоном на

гружения 0 – 200 кН согласно параметрам цикла нагружения, которые указаны в табл. 1. Величины максимального напряжения цикла σ_{max} составляли 76, 61, 51 и 53 % от предела текучести материала для групп T4_AA, T4_BB, T4_CC и T4_XX соответственно (см. табл. 1).

Программы нагружения выбирали исходя из следующих соображений. Цикл нагружения для группы Т4 АА соответствует максимальному растягивающему напряжению $\sigma_{max} = 250 \text{ M}\Pi a$ и минимальному сжимающему $\sigma_{\min} = -83,3 \text{ M}\Pi a.$ В этом случае согласно данным численного моделирования на контуре отверстия максимальная величина окружной деформации $\varepsilon_{omax} = 0.01$. Для используемого алюминиевого сплава такой диапазон нагрузки приводит к значительным пластическим деформациям на контуре отверстия в течение нескольких первых циклов и последующему упрочнению материала в окрестности сквозного отверстия из-за влияния эффекта концентрации напряжений [8]. Для отверстия диаметром $2r_0 = 3,0$ мм в прямоугольной пластине шириной w = 30 мм теоретическая величина коэффициента концентрации напряжений $K_t =$ = 3,04. Отметим, что параметры цикла $\Delta \sigma =$ = 333,3 МПа и R = -0,33 соответствуют наиболее жесткой программе нагружения, которая может иметь место при эксплуатации болтовых или заклепочных соединений авиационных конструкций. Симметричный цикл (R = -1,0) представляет собой нижний предел реальной величины коэффициента асимметрии циклов. Цикл с параметрами $\Delta \sigma = 333,3$ МПа и R = -0,66 имеет промежуточный характер.

Данные для одного из образцов (T4_09), общего для всех групп, получены в исходном состоянии без приложения знакопеременного растяжения-сжатия. Циклическое нагружение образцов T4_A0, T4_B0, T4_C0 и T4_X0 (см. табл. 1) — следующий этап программы экспериментальных исследований. На этих образцах определяли долговечность как количество циклов N_F до полного разрушения. Остальные образцы типов T4_AA, T4_BB, T4_CC и T4_XX подвергали периодическому растяжению-сжатию с разным количеством циклов (табл. 2 – 5). После цик-

Таблица 1. Номенклатура образцов и характеристики циклов нагружения **Table 1.** Nomenclature of specimens and parameters of the loading cycles

Tuble 1. Tromonolitation of specimions and parameters of the folding of the								
Тип образцов	Размах напряжений Δσ, MПа	Коэффициент асимметрии <i>R</i>	Максимальное напряжение σ _{max} , МПа	Минимальное напряжение о _{min} , МПа				
T4_AA	333,3	-0,33	250	-83,3				
T4_BB	333,3	-0,66	200,8	-132,5				
T4_CC	333,3	-1,00	166,65	-166,65				
T4_XX	233,3	-0,33	175,4	-57,9				

лического нагружения, которое обеспечивает накопление повреждений в окрестности отверстия, проводили оптические интерференционные измерения локального деформационного отклика на малое приращение длины надреза. Образцы с различной степенью поврежденности последовательно устанавливали в захватах испытательной машины Walter+Bai AG, Type LFM-L 25, с диапазоном нагружения 0 – 25 кН. Нагружающее устройство включено в оптическую схему интерферометра (рис. 2). В каждом образце выполняли три последовательных надреза при постоянной внешней нагрузке, которая соответствовала номинальным растягивающим напряжениям о = $= 53,1 \text{ M}\Pi a$. Схема нанесения надрезов и возникающие при этом картины интерференционных полос показаны на рис. 3 — интерферограммы получены для образца Т4_23 из группы ВВ после приложения N = 2571 циклов.

Вначале экспериментальной процедуры измеряли раскрытие узкого надреза шириной $\Delta b = 0.17$ мм методом электронной спекл-интерфе-

рометрии [34]. Далее переходили от величин раскрытия к значениям КИН и Т-напряжений для надрезов трех различных длин. Измеряемые величины показаны на рис. 4. Полученные данные позволяют построить распределения параметров механики разрушения по суммарной длине надреза на различных стадиях малоциклового нагружения, приведенных в табл. 2 – 5. Для достижения поставленных целей зачетные образцы (8, 6, 9 и 5 штук из табл. 2 – 5 соответственно) подвергали одноосному циклическому растяжению-сжатию с заданным для каждого образца количеством циклов нагружения. После этого проводили регистрацию и визуализацию картин интерференционных полос для трещин различной длины в окрестности отверстия на различных этапах малоциклового нагружения. Перед выполнением первого надреза все образцы находились под действием номинальных растягивающих напряжений $\sigma = 53.1 \text{ MII}$ а. Начальные точки центральных симметричных надрезов расположены в точках пересечения контура отверстия с централь-

Таблица 2. Этапы проведения измерений для образцов типа T4_AA **Table 2.** Stages of the measurement procedure for the specimens of T4 AA group

		Номер образца							
	T4_09	T4_28	T4_29	$T4_{25}$	T4_26	T4_19	T4_20	$T4_{27}$	T4_A0
Количество циклов нагружения N	0	100	1000	1412	2477	2900	3500	4025	5228
Долговечность, %	0	1,9	19,1	27	47,4	55,4	67	77	100

Таблица 3. Этапы проведения измерений для образцов типа Т4_ВВ

Table 3. Stages of the measurement procedure for the specimens of T4_BB group

	Номер образца							
	T4_09	$T4_{21}$	$T4_{30}$	$T4_{23}$	$T4_{24}$	$T4_{31}$	$T4_{22}$	T4_B0
Количество циклов нагружения N	0	780	1800	2571	3474	4600	5450	6948
Долговечность, %	0	11,2	26	37,0	50	67	78,4	100

Таблица 4. Этапы проведения измерений для образцов типа Т4_СС

Table 4. Stages of the measurement procedure for the specimens of T4_CC group

		Номер образца									
	T4_09	$T4_{10}$	$T4_{11}$	$T4_{12}$	$T4_{13}$	$T4_{14}$	$T4_{15}$	$T4_{16}$	$T4_{17}$	T4_18	T4_C0
Количество циклов нагружения N	0	100	500	1000	1800	2500	3300	4500	6000	7000	8912
Долговечность, %	0	1,1	$5,\!6$	11,2	20,2	28,1	37,0	$50,\!5$	67,3	78,5	100

Таблица 5. Этапы проведения измерений для образцов типа T4_XX

Table 5. Stages of the measurement procedure for the specimens of $T4_XX$ group

	Номер образца						
-	T4_09	T4_X3	T4_X1	T4_X2	T4_X5	T4_X4	T4_X0
Количество циклов нагружения N	0	2378	5350	9314	13277	15060	19816
Долговечность, %	0	12	27	47	67	76	100



Рис. 2. Схема интерферометра: 1 — диодный лазер; 2 — микрообъектив; 3 — линза; 4 — мобильный модуль; 5 — образец в захватах испытательной машины; 6 — испытательная машина; 7 — видеокамера

Fig. 2. Scheme of the interferometer: 1 — diode laser, 2 — microlens, 3 — lens, 4 — mobile module; 5 — specimen, 6 — testing machine, 7 — video camera



Рис. 3. Схема получения картин интерференционных полос при последовательном увеличении длины надреза

Fig. 3. Scheme of obtaining the interference fringes patterns corresponding to a sequential increase in the notch length

ным поперечным сечением, перпендикулярным линии приложения нагрузки, как это показано на рис. 2 и 4. На всех исследованных этапах циклического нагружения последовательно выполняли три надреза, моделирующие трещины различной длины. Полный набор данных — обязательное условие построения зависимостей параметров



Рис. 4. Схема нанесения надрезов и обозначения соответствующих экспериментальных величин параметров механики разрушения

Fig. 4. Schematic drawing of the notches and corresponding notations of experimental values of the fracture mechanics parameters

механики разрушения от количества циклов нагружения для надрезов фиксированной длины, которые являются необходимым звеном для количественного описания влияния коэффициента асимметрии цикла и амплитуды на накопление повреждений.

Исходная экспериментальная информация

В рамках данной работы получено 87 наборов интерферограмм, каждый из которых состоит из шести картин интерференционных полос для 29 образцов (см. табл. 2 – 5). Все картины полос отличаются высоким качеством и пригодны для надежной количественной обработки и интерпретации в терминах тангенциальных компонент перемещений. Интерферограммы, которые соответствуют первому надрезу для образца T4_09 в исходном состоянии, приведены на рис. 5. Типичные картины полос, полученные для первого надреза на различных этапах малоциклового нагружения, показаны на рис. 6 – 9 для групп T4_AA, T4_BB, T4_CC и T4_XX соответственно.

Результаты обработки картин интерференционных полос в терминах тангенциальных компонент перемещений *и* и *v* для всех исследованных образцов представлены в наборе соответствующих таблиц для каждого исследованного образца. В эти таблицы включены также соответствующие величины КИН и *T*-напряжений.

Распределения параметров механики разрушения по длине надреза на различных этапах малоциклового нагружения

Полный набор экспериментальных данных дает возможность получить зависимости пара-



Рис. 5. Образец Т4_09: картины интерференционных полос, полученные в терминах плоских компонент u(a) и v(b); исходная длина трещины $a_0 = 0$ с приращениями $\Delta a_1^- = 2,0$ мм (слева) и $\Delta a_1^+ = 2,14$ мм (справа)

Fig. 5. Specimen T4_09: interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u (a) and v (b); initial crack length $a_0 = 0$ with an increment of $\Delta a_1 = 2.0$ mm (left) and $\Delta a_1 = 2.14$ mm (right)



Рис. 6. Образец Т4_19: картины интерференционных полос, полученные в терминах плоских компонент u(a) и v(b); исходная длина трещины $a_0 = 0$ с приращениями $\Delta a_1^- = 2,14$ мм (слева) и $\Delta a_1^+ = 2,28$ мм (справа)

Fig. 6. Specimen T4_19: interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u (a) and v (b); initial crack length $a_0 = 0$ with an increment of $\Delta a_1^- = 2.14$ mm (left) and $\Delta a_1^+ = 2.28$ mm (right)

метров механики разрушения от длины надреза (трещины) \tilde{a}_n (n = 1, 2, 3) на различных этапах циклического нагружения. Типичные графики распределения величин раскрытия в вершине трещины (CMOD) \tilde{v}_{n-1} , коэффициентов интенсивности напряжений $\widetilde{K}_{\rm I}^n$ и *T*-напряжений \widetilde{T}_n представлены на рис. 10 для образцов группы T4_BB.

Такие распределения, полученные на различных этапах малоциклового нагружения, дают возможность построить зависимости величин параметров механики разрушения от количества циклов нагружения. Покажем, что зависимости величин КИН можно использовать для количественного описания процесса накопления повреждений. Отметим, что скрытая стадия накопления повреждений в случае малоцикловой усталости может быть очень близка к величине долговечности образцов. Именно такая ситуация наблюдалась для образцов всех четырех групп. Короткие, но реально видимые трещины (длиной менее 0,5 мм) появлялись при *N*, равном 4900, 6100, 7200 и 14 300 циклов, что соответствует 94, 88, 81, 72 % долговечности для образцов типов Т4 АА, Т4 ВВ, Т4 СС и Т4 XX соответственно.



Рис. 7. Образец Т4_23: картины интерференционных полос, полученные в терминах плоских компонент u(a) и v(b); исходная длина трещины $a_0 = 0$ с приращениями $\Delta a_1^- = 2,24$ мм (слева) и $\Delta a_1^+ = 2,10$ мм (справа)

Fig. 7. Specimen T4_23: interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u (a) and v (b); initial crack length $a_0 = 0$ with an increment of $\Delta a_1 = 2.24$ mm (left) and $\Delta a_1^+ = 2.10$ mm (right)



Рис. 8. Образец Т4_15: картины интерференционных полос, полученные в терминах плоских компонент u(a) и v(b); исходная длина трещины $a_0 = 0$ с приращениями $\Delta a_1^- = 2.07$ мм (слева) и $\Delta a_1^+ = 2.17$ мм (справа)

Fig. 8. Specimen T4_15: interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u(a) and v(b); initial crack length $a_0 = 0$ with an increment of $\Delta a_1^- = 2.07$ mm (left) and $\Delta a_1^+ = 2.17$ mm (right)

Влияние коэффициента асимметрии цикла на эволюцию параметров механики разрушения в окрестности концентратора напряжений

Для количественной оценки влияния коэффициента асимметрии цикла R и размаха напряжений $\Delta \sigma$ на перераспределение параметров механики разрушения в окрестности отверстий необходимо представить полученную экспериментальную информацию в виде зависимостей определяемых величин от количества циклов нагружения для фиксированных длин надрезов. Наибольший интерес в этом смысле представляет первый надрез длиной \tilde{a}_1 , который распространяется от контура отверстия: во-первых, он затрагивает участок, наиболее подверженный упругопластическому деформированию, во-вторых, этот надрез выполняется в сплошном материале, где на накопление повреждений не влияют предыдущие нарушения сплошности материала. Данные, необходимые для построения таких зависимостей, получены в полном объеме для образцов всех групп.

Зависимости экспериментальных величин раскрытия в вершине первого надреза (СМОD) $\Delta \widetilde{v}_{n-1}$, КИН $\widetilde{K}_{\mathrm{I}}^n$ и *T*-напряжений \widetilde{T}_n от процента



Рис. 9. Образец Т4_17: картины интерференционных полос, полученные в терминах плоских компонент u(a) и v(b); исходная длина трещины $a_0 = 0$ с приращениями $\Delta a_1^- = 2.10$ мм (слева) и $\Delta a_1^+ = 2.17$ мм (справа)

Fig. 9. Specimen T4_17: interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u(a) and v(b); initial crack length $a_0 = 0$ with an increment of $\Delta a_1 = 2.10$ mm (left) and $\Delta a_1^+ = 2.17$ mm (right)

долговечности для различных коэффициентов асимметрии R и постоянного размаха напряжений $\Delta \sigma = 350$ МПа представлены на рис. 11. Эти графики отражают процесс планирования экспериментов. Другими словами, измерения величин параметров механики разрушения в ключевых точках проводят при одинаковом проценте долговечности для всех трёх типов образцов.

Распределения, приведенные на рис. 11, количественным образом отражают влияние коэффициента асимметрии цикла нагружения на эволюцию параметров механики разрушения, которые относятся к первому надрезу. Несомненно, что все эти зависимости связаны со степенью поврежденности материала. Теперь выясним, какая из этих зависимостей наиболее пригодна для количественного описания процесса накопления повреждений.

Распределения величин $\Delta \tilde{v}_0$ по процентам долговечности (рис. 11, а), которые соответствуют начальным этапам малоциклового нагружения $(N \le 0, 15N_F)$, выявляют значительное влияние упрочнения алюминиевого сплава вследствие высокого уровня пластических деформаций в окрестности отверстия для R = -0.33, тогда как этот эффект менее заметен для R = -0.66и полностью отсутствует для R = -1, 0. Эта тенденция вполне очевидна — чем выше уровень максимального напряжения цикла о_{тах}, тем меньше величина раскрытия $\Delta \tilde{v}_0$, которая соответствует одинаковым номинальным напряжениям о. Все экспериментальные результаты получены при постоянной растягивающей нагрузке $\sigma = 53,1 \text{ M}\Pi a$, что соответствует 15 % от предела текучести материала $\sigma_{0,2} = 330 \text{ MII}a$. Макси-

мальные напряжения цикла о_{тах} равны 250, 200,8 и 166,7 МПа, что соответствует 76, 61 и 51 % от предела текучести для групп образцов Т4_АА, Т4_ВВ и Т4_СС соответственно. Вследствие этого максимальные окружные деформации в окрестности отверстия, вызванные концентрацией напряжений при действии внешней растягивающей нагрузки, в образцах, относящихся к группе Т4_АА, значительно больше, чем аналогичные деформации в образцах групп Т4 ВВ и Т4 СС. Эффект концентрации деформаций и его влияние на упрочнение материала особенно заметен на начальных стадиях малоцикловой усталости. Данный факт для алюминиевого сплава хорошо согласуется с данными работы [8]. Экспериментальные результаты, полученные для размаха напряжений $\Delta \sigma = 350 \text{ M}\Pi a$ и коэффициента асимметрии R = -0.52, свидетельствуют, что петля гистерезиса в координатах максимальная окружная деформация на контуре отверстия $\varepsilon_{\text{qmax}}$ — номинальные напряжения о превращается в прямую линию после приложения 100 циклов к прямоугольному образцу с центральным отверстием. Отличия в экспериментальных зависимостях раскрытия $\Delta \widetilde{v}_0$ от количества циклов нагружения, полученных для разных значений R, вызывают затруднения при количественном анализе процесса накопления повреждений. Экспериментальные зависимости величин *Т*-напряжений \tilde{T}_1 от процента долговечности (рис. 11, в), полученные для различных значений коэффициента асимметрии цикла R, имеют более высокую степень совпадения. Однако необходимо учитывать, что погрешность определения Т-напряжений составляет 15 % от абсолютной величины [34], а погрешность определе-



Рис. 10. Распределения величин раскрытия в вершине трещины $\Delta v_{n-1}(a)$, $K_{\mathrm{I}}^{n}(\delta)$ и *T*-напряжений $\widetilde{T}_{n}(a)$ по длине надреза на различных этапах циклического нагружения для образцов группы T4_BB

Fig. 10. Experimental values of CMOD $\Delta \tilde{v}_{n-1}(a)$, SIF $K_{I}^{n}(b) \tilde{T}_{n}(c)$ as a function of total notch length for the specimens of T4_BB group



Рис. 11. Зависимости величин раскрытия вершины надреза $\Delta \tilde{v_0}(a)$, КИН $K_1^1(b)$ и *T*-напряжений $\tilde{T_1}(b)$ для различных значений параметра R от процента долговечности

Fig. 11. Dependences of $\Delta \tilde{v}_0(a)$, SIF $K_1^1(b)$, and $\tilde{T}_1(c)$ on the lifetime for different values of the stress ratio R

ния величин $K_{\rm I}^1$ в большинстве случаев не превосходит трех процентов. Таким образом, использование вариаций КИН по количеству циклов нагружения выглядит более перспективным для оценки степени поврежденности материала.

В отличие от зависимостей $\Delta \tilde{v}_0$ (см. рис. 11, *a*) и \tilde{T}_1 (см. рис. 11, *в*), экспериментальные графики K_1^1 (см. рис. 11, *б*) имеют очень близкую форму для различных величин *R*. Данный факт представляется весьма значительным с точки зрения количественного описания влияния *R* на процесс накопления повреждений. Достаточно очевидно, что должно существовать различие в скорости накопления повреждений для образцов трех различных групп.

Влияние размаха напряжений на эволюцию параметров механики разрушения в окрестности концентратора напряжений

Зависимости экспериментальных величин $\Delta \widetilde{v}_{n-1}, \widetilde{K}^n_{\mathrm{I}}$ и \widetilde{T}_n от процента долговечности, кото-

рые получены при испытаниях образцов с одинаковым коэффициентом асимметрии цикла R = -0,33, но различными размахами напряжений Δσ, равными 333,3 и 233,3 МПа, представлены на рис. 12.

Распределения КИН (см. рис. 12, δ), как и в случае вариации коэффициента асимметрии R(см. рис. 11, δ), представляют особый интерес, так как они имеют практически одинаковую форму. Такое близкое совпадение позволяет количественно описать влияние размаха напряжений $\Delta \sigma$ на процесс накопления повреждений.

Заключение

Получены новые экспериментальные данные, которые описывают влияние изменения коэффициента асимметрии R и размаха напряжений цикла $\Delta \sigma$ на эволюцию параметров механики разрушения для трещин различной длины. Трещины моделировали последовательностью узких надрезов, начинающихся от сквозного отверстия в прямоугольном образце, после достижения различных стадий малоцикловой устало-



Рис. 12. Зависимости величин раскрытия вершины надреза Δ $\widetilde{v_0}$ (*a*), КИН $K_{\overline{1}}^1$ (*б*) и *T*-напряжений $\widetilde{T_1}$ (*в*) для различных значений параметра Δσ от процента долговечности

Fig. 12. Dependences of CMOD $\Delta \tilde{v}_0(a)$, SIF $K_1^1(b)$, and $\tilde{T}_1(c)$ on the lifetime for different stress range $\Delta \sigma$

сти. Надрезы выполняли при постоянной внешней нагрузке, одинаковой для всех образцов. Исследования проведены для трех программ нагружения с одинаковыми величинами размаха напряжений $\Delta \sigma$, но различными значениями коэффициента асимметрии цикла R, а также для двух программ нагружения с одинаковым R, но различными До. Измерение деформационного отклика на локальное удаление материала в форме узкого надреза проводили методом электронной спекл-интерферометрии. Исходные экспериментальные данные, представляющие собой абсолютные величины плоских компонент перемещений на берегах надреза, преобразовывали в величины КИН и Т-напряжений. Получены распределения величин раскрытия вершины надреза (CMOD), КИН и *Т*-напряжений по длине трещины, которая распространяется от контура сквозного отверстия, на различных этапах малоциклового нагружения с различными величинами R и $\Delta \sigma$. Эти данные обеспечили построение зависимостей параметров механики разрушения для надрезов фиксированной длины от процента долговечности образцов, которые отражают процесс накопления усталостных повреждений. В следующей статье будет показано, как полученные распределения величин КИН по периоду долговечности можно использовать для получения явного вида функции накопления повреждений.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Программы совместных фундаментальных исследований по авиационно-космическим технологиям ФГУП «ЦАГИ» и институтов РАН на 2019 – 2020 гг., а также при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00351).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Makhutov N. A. Deformation criteria of fracture and structures elements strength analysis. — Moscow: Mashinostroenie, 1981. — 271 p. [in Russian].
- Osgood C. C. Fatigue Design, 2nd edition. Oxford, UK: Pergamon Press, 1982. — 606 p.
- Collins J. A. Failure of Materials in Mechanical Design: Analysis, Prediction, Prevention, 2nd edition. NY, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1993. 672 p.
- Makhutov N., Matvienko Yu., Chernyakov S. A unified methodological approach to calculation analysis of the stages of nucleation and growth of low-cycle fatigue cracks / Mater. Sci. 1993. Vol. 29. N 2. P. 109 – 114.
- Zerbst U., Klinger C., Clegg R. Fracture mechanics as a tool in failure analysis — prospects and limitations / Engineering Failure Analysis. 2015. Vol. 55. P. 376 – 410. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2015.07.001.
- Chiang F.-P. Moiré and speckle methods applied to elastic-plastic fracture studies / Experimental Techniques in Fracture mechanics. 3rd edition // J. S. Epstein, Ed. — NY: VCH, 1993. P. 291 – 325.
- 7. Post D., Han B., Ifju P. High Sensitivity Moiré. Exp. Analysis for Mech. and Mat. — Berlin: Springer Verlag, 1994. — 444 p.
- 8. Shchepinov V. P., Pisarev V. S., Novikov S. A., Balalov V. V., Odintsev I. N., Bondarenko M. M. Strain and Stress Analysis by Holographic and Speckle Interferometry. — Chichester: John Wiley, 1996. — 483 p.
- Lee C. et al. Determination of plastic strains at notches by image-processing methods / Exp. Mech. 1989. Vol. 29. N 2. P. 214 – 220.
- Steckenrider J., Wagner J. Computed speckle decorrelation (CSD) for the study of fatigue damage / Optics & Lasers in Engineering. 1995. Vol. 22. N 1. P. 3 – 15.
- 11. Diaz E. V., Kaufmann G. H., Armas A. E., Galizzi G. E. Optical measurement of the plastic zone size in a notched metal specimen subjected to low-cycle fatigue / Optics & Lasers in Engineering. 2001. Vol. 35. N 6. P. 325 333.
- Diaz E. V., Armas A. E., Kaufmann G. H., Galizzi G. E. Fatigue damage accumulation around a notch using a digital image measurement system / Experimental Mechanics. 2004. Vol. 44. N 3. P. 241 – 246.
- Hamam R., Hild F., Roux S. Stress intensity factor gauging by digital image correlation: Application in cyclic fatigue / Strain. 2007. Vol. 43. P. 81 – 192.
- Backman D. et al. The use of digital image correlation in a parametric study on the effect of edge distance and thickness on residual strains after hole cold expansion / J. Strain Analysis. 2008. Vol. 43. P. 781 – 789.
- López-Crespo P. et al. The stress intensity of mixed mode cracks determined by digital image correlation / J. Strain Anal. for Eng. Design. Vol. 43. P. 769 – 780.

- Razumovskii I. A. Interference optical methods of deformable solid mechanics. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Baumana, 2007. — 240 p. [in Russian].
- De-Matos P. F. P., Nowell D. Experimental and numerical investigation of thickness effects in plasticity-induced fatigue crack closure / International Journal of Fatigue. 2009. Vol. 31. P. 1795 1804.
- López-Crespo P. et al. Some experimental observations on crack closure and crack-tip plasticity / Fat. Fract. Eng. Mater, Struct. 2009. Vol. 32. P. 418 – 429.
- Backman D., Cowal C., Patterson E. Analysis of the effects of cold expansion of holes using thermoelasticity and image correlation / Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 2010. Vol. 33. P. 859 – 870.
- Mathieu F., Hild F., Roux S. Identification of a crack propagation law by digital image correlation / International Journal of Fatigue. 2012. Vol. 36. P. 146 – 154.
- Mathieu F., Hild F., Roux S. Image-based identification procedure of a crack propagation law / Engineering Fracture Mechanics. 2013. Vol. 103. P. 48 – 59.
- Zanganeh M., López-Crespo P., Tai Y. H., Yates J. R. Locating the crack tip using displacement field data: a comparative study / Strain. 2013. Vol. 49. P. 102 – 115.
- Yusof F., López-Crespo P., Withers P. J. Effect of overload on crack closure in thick and thin specimens via digital image correlation / International Journal of Fatigue. 2013. Vol. 56. P. 17 – 24.
- López-Crespo P. et al. Overload effects on fatigue crack-tip fields under plane stress conditions: surface and bulk analysis / Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures. 2013. Vol. 36. P. 75 – 84.
- Withers P. J. et al. 2D mapping of plane stress crack-tip fields following an overload / Frattura ed Integrita Strutturale. 2015. Vol. 33. P. 151 – 158. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.33.19.
- López-Crespo P., Moreno B., Lopez-Moreno A., Zapatero J. Characterisation of crack-tip fields in biaxial fatigue based on high-magnification image correlation and electro-spray technique / International Journal of Fatigue. 2015. Vol. 71. P. 17 – 25.
- 27. Vasco-Olmo J. M., Díaz F. A., Patterson E. A. Experimental evaluation of shielding effect on growing fatigue cracks under

overloads using ESPI / International Journal of Fatigue. 2016. Vol. 83. P. 117 – 126.

- Mokhtarishirazabad M. et al. Optical and analytical investigation of overloads in biaxial fatigue cracks / International Journal of Fatigue. 2017. Vol. 100. P. 583 – 590. DOI: 10.1016/j. ijfatigue.2016.12.035.
- Mokhtarishirazabad M. et al. Evaluation of crack-tip fields from DIC data: a parametric study / International Journal of Fatigue. 2016. Vol. 89. P. 11 – 19.
- Vaidyanathan S., Finnie I. Determination of residual stresses from stress intensity factor measurement / Journal of Basic Engineering. 1971. Vol. 93. P. 242 – 246.
- Cheng W., Finnie I. Measurement of residual hoop stresses in cylinders using the compliance method / ASME Journal of Engineering Materials and Technology. 1986. Vol. 108. P. 87 – 92.
- Schindler H. J. Determination of residual stress distributions from measured stress intensity factors / International Journal of Fracture. 1995. Vol. 74. P. R23 – R30.
- Schindler H. J., Cheng W., Finnie I. Experimental determination of stress intensity factors due to residual stresses / Experimental Mechanics. 1997. Vol. 37. P. 272 – 277.
- 34. Pisarev V. S., Matvienko Y. G., Eleonsky S. I., Odintsev I. N. Combining the crack compliance method and speckle interferometry data for determination of stress intensity factors and *T*-stresses / Engineering Fracture Mechanics. 2017. Vol. 179. P. 348 – 374.
- Pisarev V. S., Matvienko Y. G., Eleonsky S. I., Odintsev I. N. Effect of Low-Cycle Fatigue on Fracture Mechanics Parameters According to Speckle Interferometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 6. P. 44 – 56 [in Russian].
- 36. Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I. The effect of low-cycle fatigue on evolution of fracture mechanics parameters in residual stress field caused by cold hole expansion / Frattura ed Integrita Strutturale. 2019. Vol. 47. P. 303 – 320. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.47.23.
- Pisarev V. S., Odintsev I. N., Eleonsky S. I., Apalkov A. A. Residual stress determination by optical interferometric measurements of hole diameter increments / Optics & Lasers in Engineering. 2018. Vol. 110. P. 437 – 456.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-63-69

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ И МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ СТАЛЬ-АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

© Дмитрий Алексеевич Иванов^{1*}, Сергей Дмитриевич Шляпин¹, Георгий Евгеньевич Вальяно², Нургиз Даянович Аккужин¹, Лариса Владимировна Федорова¹

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) «МАИ», Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4; *e-mail: dali_888@mail.ru

² Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2.

Статья поступила 31 февраля 2020 г. Поступила после доработки 31 февраля 2020 г. Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Сталь-алюминиевые композиционные материалы широко применяют в технике благодаря высоким показателям характеристик весовой эффективности в сочетании со значительными механическими свойствами. Используют их, например, в авиакосмической отрасли для изготовления корпусных деталей ракет, топливных баков и элементов авиационной брони. Цель данной работы — изучение трещиностойкости и механизма разрушения композиционного материала алюминий-сталь (20 % об.) плотностью 2,85 г/см³. Композит получали, используя высокодисперсную алюминиевую пудру ПАП-2 для формирования его матричного компонента. Армирующий компонент изготавливали из стальных сеток, сплетенных из троса аустенитной стали (08X17H13M2). Прочность полученного материала при поперечном изгибе (550 – 600 МПа) рассчитывали по максимальной нагрузке, соответствующей первому скачку трещины, зародившейся в матрице. Его трещиностойкость на стадии инициирования разрушения, оцениваемая по параметру K_{1c} , составляла от 15 до 30 МПа · м^{1/2}. Для описания трещиностойкости исследуемого композита на стадии развития разрушения использовали такую характеристику, как удельная эффективная работа разрушения $\gamma_F = 2 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4 \, \text{Дж/м}^2$. Для данного композита γ_F на порядок выше, чем для стали Ст3, алюминиевого сплава Д16Т и титанового сплава ВТ-5, что является преимуществом разработанного материала. Значительные показатели параметра у_г обусловлены высокоэнергоемким механизмом разрушения. Он обеспечивается повышенными затратами энергии на разрушение перемычек между матричными алюминиевыми слоями путем их среза тросом в результате действия сдвиговых напряжений, на преодоление сил трения при вытягивании троса из матрицы и на сдвиг слоистых пакетов внутри матрицы, образованных диффузионно-связанными алюминиевыми чешуйчатыми частицами. Свойства полученного сталь-алюминиевого композита позволяют использовать его в качестве материала для легких элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях механического нагружения.

Ключевые слова: сталь-алюминиевый композиционный материал; алюминиевая пудра ПАП-2; сталь 08X17H13M2; прочность; трещиностойкость; диаграмма деформирования; механизм разрушения; фрактограмма поверхности разрушения.

STUDY OF THE CRACK RESISTANCE AND FRACTURE MECHANISM OF STEEL-ALUMINUM COMPOSITE MATERIAL

Dmitry A. Ivanov^{1*}, Sergey D. Shlyapin¹, Georgy E. Valiano², Nurgiz D. Akkuzhin¹, Larisa V. Fedorova¹

- ¹ Moscow Aviation Institute (National Research University) MAI, 4, Volokolamskoe sh., Moscow, 125993, Russia; *e-mail: dali_888@mail.ru
- ² Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, 13, str. 2, Izhorskaya ul., Moscow, 125412, Russia.

Received February 31, 2020. Revised February 31, 2020. Accepted April 2, 2020.

Steel-aluminum composite materials are widely used in technology due to perfect wedding of their weight efficiency and high mechanical properties. This is the reason for their wide application in the aerospace industry for manufacturing case-type parts of rockets, fuel tanks and elements of aviation armor. The goal of the study is analysis of the crack resistance and the mechanism of fracture of aluminum-steel composite

material (20 vol.%) with a density of 2.85 g/cm³. The matrix component of the material was obtained using a finely dispersed aluminum powder PAP-2. The reinforcing component was made of steel meshes woven from austenitic steel cable (08Kh17N13M2). The transverse bending strength of the obtained material (550 - 600 MPa) was calculated from the maximum load corresponding to the first jump (onset) of the crack nucleating in the matrix. The crack resistance of the composite material at the stage of fracture initiation (estimated using K_{1c} parameter) varied from 15 to 30 MPa \cdot m^{1/2}. The crack resistance of the composite at the stage of fracture development was described using the specific effective fracture work γ_F ranged from 2×10^4 to 8×10^4 J/m². The latter parameter exceeds by the order of magnitude the value γ_F determined for steel St3, aluminum alloy D16T, and titanium alloy VT-5. The high value of γ_F (which is an advantage of the obtained composite) is attributed to high-energy-consuming mechanism of the material fracture provided by the increased energy consumption for the destruction of the bridges between the matrix aluminum layers by cutting them off with a cable resulting from the shear stresses, for overcoming the friction forces when pulling cable out of the matrix, and for shifting layered packets formed by diffusion-bonded aluminum scaly particles inside the matrix. The properties of the obtained steel-aluminum composite provide the expediency of using the material for lightweight structural elements operated under mechanical loading.

Keywords: steel-aluminum composite material; PAP-2 aluminum powder; 08Kh17N13M2 steel; strength; crack resistance; deformation diagram; fracture mechanism; fractogram of the fracture surface.

Введение

Сталь-алюминиевые композиционные материалы находят широкое применение в технике благодаря высоким показателям характеристик весовой эффективности — удельной прочности и удельной жесткости, значительному сопротивлению усталостному разрушению при воздействии знакопеременных нагрузок, а также при статическом и динамическом нагружениях. Используют их, например, в авиакосмической отрасли для изготовления корпусных деталей ракет, топливных баков и элементов авиационной брони [1].

Изготавливают такие композитные материалы, как правило, путем обработки давлением заготовок из чередующихся слоев стали и алюминиевого сплава либо чередующихся слоев алюминиевого сплава и стальной проволоки — с помощью диффузионной сварки, динамического горячего прессования, ударно-волнового воздействия при взрывном прессовании, а также прокатки [1 – 5].

Введение стальной проволоки в алюминиевую матрицу является весьма эффективным методом ее армирования, позволяющим существенно повысить прочностные характеристики получаемого композита. Они приближаются к показателям данных характеристик для титановых сплавов [6].

Установлено также [6], что упрочнение материала типа САП-1 стальной проволокой X18H9 (15 % об.) позволяет достичь (при 20 °C) предела прочности на разрыв $\sigma_{\rm B} = 1750$ МПа. При температуре 500 °C для этого композита сохраняется достаточно высокий показатель $\sigma_{\rm B}$ — не менее 300 МПа. Кроме того, имеет место термостабильность границы раздела алюминий – сталь — изотермическая выдержка в течение 150 ч при температуре 450 °C не приводит к образованию интерметаллических соединений. Это является весьма важным фактом для высокотемпературе

ной эксплуатации некоторых элементов конструкций.

По нашему мнению, один из перспективных методов получения сталь-алюминиевых композитов состоит в введении стальных армирующих элементов в высокодисперсные порошковые композиции на основе алюминия, размер частиц которых соответствует субмикронному диапазону. Получение таких порошковых композиций достигается, как правило, механической обработкой исходного сырья в высокоэнергетических мельницах при ударно-истирающем воздействии помольных тел [7, 8].

В этом случае формирование многофазных порошковых композиций возможно вследствие механосинтеза [8, 9] либо за счет введения в порошковую смесь наноразмерных частиц различных соединений [10 – 13]. Последний подход часто бывает неоправданным из-за его сложности и склонности наноразмерных частиц к агломерированию [14 – 16].

В рамках данной работы изучена трещиностойкость сталь-алюминиевого композита, в котором матричным компонентом является высокодисперсная алюминиевая пудра промышленной марки ПАП-2 с чешуйчатой формой частиц субмикронной толщины, а армирующими элементами — сетки, сплетенные из троса аустенитной стали. Рассмотрен механизм разрушения данного композиционного материала.

Материалы и методы исследования

Вид частиц используемой пудры (ГОСТ 5494–95) показан на рис. 1. Эти частицы имеют следующие характерные размеры: длина 10 – 100 мкм; ширина 5 – 50 мкм; толщина 250 – 500 нм. Они покрыты тонким слоем стеарина (~3 % масс.), выполняющего функцию жировой добавки.

Для плетения армирующих сеток с размером ячеек 5 мм использовали трос из аусте-



Рис. 1. Вид частиц алюминиевой пудры ПАП-2: 1, 2 — чешуйчатые частицы; 3 — кромки частиц

Fig. 1. Patterns of PAP-2 aluminum powder particles: *1*, *2* — scaly particles; *3* — particle edge

нитной окалиностойкой стали (08X17H13M2) торговой марки A4 следующего химического состава, % масс.: $\leq 0,08$ C; 16 – 18 Cr; 66,345 – 74 Fe; ≤ 2 Mn; 10 – 14 Ni; $\leq 0,045$ P; $\leq 0,03$ S; ≤ 1 Cu; 2 – 3 Мо. Трос диаметром 0,8 – 1,0 мм в скрутке содержит 19 проволок диаметром 0,16 – 0,20 мм (скрутка типа 1 × 19). Лабораторное устройство для плетения тросовых сеток показано на рис. 2.

Исходную пудру марки ПАП-2 предварительно термообрабатывали на воздухе по специально отработанному режиму [17] для выжига с поверхности ее частиц стеарина и его замены пассивирующими алюмооксидными пленками в целях обеспечения хорошей прессуемости данной порошковой композиции [18].

Для изготовления сталь-алюминиевого композита формировали многослойную заготовку (рис. 3) в объеме гнезда матрицы 1 пресс-формы — последовательно чередовали слои пудры 3 и стальные сетки 4 при соотношении их толщин 2:1. Затем к многослойной заготовке прикладывали давление 700 МПа. В результате достигали плотного сращивания стальных сеток за счет продавливания матричной прослойкой алюминиевой пудры через ячейки сеток и пластической деформации алюминиевых частиц в объеме получаемой порошковой заготовки.

Полученное изделие спекали на воздухе при 600 °C в течение 15 мин. Данный режим спекания обеспечивал в композите стабильную оксидную связь между матричным и армирующим компонентами (объемная доля сеток в композите составляла 20 %).

Трещиностойкость на стадии инициирования разрушения оценивали в рамках концепций линейной механики разрушения, используя параметр K_{1c} — критический коэффициент интенсивности напряжений (коэффициент трещино-



Рис. 2. Устройство для плетения сетки из стального троса: *1* — дюралевые гребенки (δ = 5 мм); *2* — дюралевые дистанционные стержни; *3* — стальной трос

Fig. 2. A device for weaving a mesh from a steel cable: 1 - duralumin combs ($\delta = 5$ mm); 2 - duralumin distance rods; 3 - steel cable



Рис. 3. Схема формирования многослойной заготовки: 1 — матрица пресс-формы; 2 — пуансон; 3 — слой пудры ПАП-2; 4 — стальная сетка из троса (δ = 5 мм — размер ячейки)

Fig. 3. Scheme of forming a multi-layer billet: 1 -mold matrix; 2 -punch; 3 -layer of PAP-2 powder; 4 -steel mesh ($\delta = 5 \text{ mm} -$ cell size)

стойкости), соответствующий моменту старта трещины. Его определяли в соответствии с ГОСТ 25.506–85 при комнатной температуре путем изгиба сосредоточенной нагрузкой призматических образцов. Инициирующий боковой надрез — концентратор напряжений с радиусом кривизны вершины ρ , равным 50 мкм, — создавали путем прорезания образца алмазным кругом на глубину 0,5 от его высоты. Испытание проводили на установке TIRATEST-2300 при скорости перемещения траверсы нагружающего устройства V = 0,15 мм/мин. Рассчитывали K_{1c} (МПа · м^{1/2}) по максимальной нагрузке (P_c), соответствующей старту трещины.

Трещиностойкость на стадии развития разрушения определяли по величине удельной эффективной работы разрушения (γ_F) [1, 19]. Для этого регистрировали диаграммы деформирования в координатах нагрузка (P) – прогиб (δ) при изгибе сосредоточенной нагрузкой надрезанных на по-



Рис. 4. Схема испытуемого образца для изучения характеристик разрушения: 1 — матрица; 2 — стальной трос; 3 — надрез; 4 — вершина надреза (образец типа 1 — вершина надреза в теле троса, образец типа 2 — вершина надреза в алюминиевой матрице)

Fig. 4. Schematic representation of the sample used to study the fracture characteristics: 1 - matrix; 2 - steel cable; 3 - notch; 4 - notch top (sample type 1 - top of the notch in the cable body, sample type 2 - top of the notch in the aluminum matrix)

ловину высоты призматических образцов с размерами 10 × 12 × 55 мм ($\rho = 50$ мкм, v = 1,0 мм/мин). Величину γ_F (Дж/м²) рассчитывали по формуле $\gamma_F = U/2S$, где U — работа разрушения, оцениваемая по площади графика $P - \delta$; S — площадь поверхности разрушения.

Поскольку исследуемый материал структурно-неоднородный, то для изучения его характеристик разрушения (K_{1c} , γ_F) испытывали образцы с надрезом, вершина которого находилась как в теле армирующего троса (образец типа 1), так и в алюминиевой матрице (образец типа 2) (рис. 4).

Предел прочности при поперечном изгибе определяли на образцах-балочках прямоугольного сечения в соответствии с ГОСТ 18228–94. Испытания проводили при комнатной температуре на установке TIRATEST-2300.

Таблица 1. Характеристики разрушения сталь-алюминиевого композита

 Table 1. The fracture characteristics of steel-aluminum

 composite

Тип образца	K_{1c} , МПа \cdot м $^{1/2}$	γ_F , Дж/м 2
1	30	$8\cdot 10^4$
2	15	$2\cdot 10^4$



Рис. 5. Вид диаграмм деформирования нагрузка P – прогиб δ образцов с надрезом: $P_1, P_2, ..., P_n$ — скачки нагрузки **Fig. 5.** Deformation diagrams load P – bend δ of the notched samples: $P_1, P_2, ..., P_n$ — loading jumps

Поверхности разрушения образцов изучали на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650.

Обсуждение результатов

Установлено, что при поперечном изгибе образцов сосредоточенной нагрузкой разрушение инициируется в алюминиевой матрице стальалюминиевого композита (при объемной доле армирующих элементов, равной 20 %, его плотность составляет 2,85 г/см³). Прочность образцов, рассчитанная по нагрузке, соответствующей первому скачку трещины в матрице, составляла от 550 до 600 МПа.

Поскольку полученные показатели прочности не давали полного представления о механизме разрушения данного материала, то потребовалось изучить его трещиностойкость на стадии инициирования и развития разрушения путем анализа диаграмм деформирования образцов, содержащих надрез — концентратор напряжений (рис. 5).

Видно, что для образцов типа 1 нагрузка P_1 , соответствующая старту трещины, выше, чем для образцов типа 2, при этом параметр трещиностойкости K_{1c} для образцов типа 1 выше в два раза, чем для образцов типа 2 (табл. 1). Это связано с большей прочностью надрезанного стального троса по сравнению с надрезанной алюминиевой матрицей, что не является противоречивым. Данный факт свидетельствует также о том, что в случае отсутствия дефектов в теле троса при приложении к композиту критической нагрузки следует ожидать инициирования разрушения в матрице либо на границе раздела матрица – трос. Развитие разрушения происходит дискретно и носит замедленный, стабильный характер для образцов обоих типов, при этом проявляются скачки нагрузки $(P_1, ..., P_n)$.

В результате анализа поверхности излома материала методом оптической микроскопии (рис. 6) установлено, что такие скачки нагрузки имеют место вследствие последовательных актов разрушения «перемычек» 1 между матричными алюминиевыми слоями 2 за счет их среза тросом 3 в результате действия сдвиговых напряжений в процессе нагружения. Это основной механизм, обеспечивающий повышенную энергоемкость процесса развития разрушения и возможность достижения значительных показателей параметра γ_F (см. табл. 1, 2).

Анализ фрактограмм поверхности разрушения образцов методом растровой электронной микроскопии показал также, что наряду с вышеуказанным механизмом повышению энергоемкости разрушения композита дополнительно способствуют необходимые затраты энергии на преодоление сил трения при вытягивании троса из матрицы (рис. 7, a) и при сдвиге слоистых пакетов внутри матрицы, образованных диффузионно-связанными алюминиевыми чешуйчатыми частицами (рис. 7, δ).

На основании проведенного исследования можно констатировать (см. табл. 2), что разработанный сталь-алюминиевый композиционный материал имеет плотность, меньшую, чем у титанового сплава, его трещиностойкость сопоставима с K_{1c} деформируемого алюминиевого сплава, а параметр γ_F , характеризующий сопротивление развитию разрушения, на порядок превышает данные показатели для стали, алюминиевого и титанового сплавов.

Заключение

Изучены трещиностойкость и механизм разрушения сталь (20 % об.)-алюминиевого композиционного материала.

Его получали путем формирования многослойной заготовки последовательным чередованием слоев алюминиевой пудры ПАП-2 с чешуй-



Рис. 6. Поверхность излома сталь-алюминиевого композита: 1 — «перемычки» между соседними матричными алюминиевыми слоями; 2 — внешний матричный алюминиевый слой; 3 — стальной трос

Fig. 6. The fracture surface of the steel-aluminum composite: 1 — "bridges" between adjacent matrix aluminum layer; 2 — external matrix aluminum layer; 3 — steel cable

чатой формой частиц субмикронной толщины и стальных сеток из троса аустенитной стали 08X17H13M2 (размеры ячеек — 5 мм) с последующими ее уплотнением под давлением 700 МПа и спеканием на воздухе при 600 °C в течение 15 мин.

Данный режим обеспечивал достижение стабильной оксидной связи между матричным и армирующим компонентами (при объемной доле сеток в композите, равной 20 %, его плотность составляла 2,85 г/см³).

Прочность при поперечном изгибе образцов композиционного материала, рассчитанная по нагрузке, соответствующей первому скачку трещины в матрице, составляла от 550 до 600 МПа.

Для изучения трещиностойкости проводили механические испытания полученного композита с использованием надрезанных образцов двух типов: с вершиной надреза в теле троса (тип 1) и с

Таблица 2. Плотность и характеристики разрушения различных конструкционных материалов **Table 2.** The density and fracture characteristics of different structural materials

Материал	р, г/см ³	$K_{1c},$ МПа \cdot м $^{1/2}$	γ_F^* , Дж/м ²
Алюминиевый сплав Д16Т [20]	2,78	45	$\sim 10^{3}$
Титановый сплав BT-5 [21]	4,41	82	$\sim 10^{3}$
Сталь 3 [22]	7,85	60	$4\cdot 10^3$
Алюмооксидная керамика [23]	3,99	4,5	10
Композит Сталь (20 % об.) – Al	2,85	15 - 30	$(2-8)\cdot 10^4$

* Параметры ү_F для всех материалов получены авторами экспериментально для соблюдения одинаковых условий нагружения образцов.



Рис. 7. Фрактограмма поверхности разрушения стальалюминиевого композита: 1 — граница раздела алюминиевая матрица/стальной трос; 2 — рельеф, образованный вследствие вытягивания стального троса из матрицы; 3 слоистый пакет из диффузионно-связанных чешуйчатых частиц; 4 — полости, образованные вследствие сдвига слоистых пакетов

Fig. 7. Fractogram of the fracture surface of steel-aluminum composite: 1 — aluminum matrix/steel cable interface; 2 — surface relief formed as a result of pulling the steel cable out of the matrix; 3 — layered package of diffusion-bonded scaly particles; 4 — cavities resulted from shifting the layered packages

вершиной надреза в теле алюминиевой матрицы (тип 2).

Установлено, что параметр трещиностойкости K_{1c} , характеризующий сопротивление инициированию разрушения вследствие старта трещины, составил 30 и 15 МПа · м^{1/2} для образцов типа 1 и типа 2. При этом удельная эффективная работа разрушения γ_F , описывающая сопротивление развитию разрушения в материале в течение всего процесса нагружения, — $8 \cdot 10^4$ и $2 \cdot 10^4$ Дж/м² соответственно.

Высокие показатели параметра γ_F для образцов обоих типов связаны с особым механизмом разрушения данного композита. В результате анализа диаграмм деформирования образцов установлено, что разрушение носит дискретный и замедленный характер, при этом проявляются многочисленные скачки нагрузки на кривых деформирования ($P_1, ..., P_n$).

Анализ поверхности излома сталь-алюминиевого композита методом оптической микроскопии показал, что такие скачки нагрузки происходят вследствие последовательных актов разрушения перемычек между матричными алюминиевыми слоями за счет их среза тросом в результате действия сдвиговых напряжений в процессе нагружения.

При исследовании фрактограмм поверхностей разрушения образцов методом растровой электронной микроскопии установлено, что дополнительному повышению энергоемкости разрушения композита способствуют значительные затраты энергии на преодоление сил трения при вытягивании троса из матрицы и при сдвиге слоистых пакетов внутри матрицы, образованных диффузионно-связанными алюминиевыми чешуйчатыми частицами.

Отличительная особенность разработанного сталь-алюминиевого композиционного материала — повышенное сопротивление развитию разрушения при статическом нагружении — его удельная эффективная работа разрушения γ_F на порядок выше, чем для стали, алюминиевого и титанового сплавов.

Данный композит может быть рекомендован для использования в качестве легких элементов конструкций, эксплуатируемых в условиях механического нагружения.

Финансирование

Исследования проведены в рамках базовой части государственного задания вузам № 11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Микроскопический анализ выполнен в ОИВТ РАН по субсидии на выполнение государственного задания в соответствии с программой фундаментальных исследований РАН (тема ГР № АААА-А-16-116051810082-7).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Иванов Д. А., Ситников А. И., Шляпин С. Д. Композиционные материалы. — М.: Юрайт, 2019. — 253 с.
- Трыков Ю. П., Гуревич Л. М., Шморгун В. Г. Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов. — М.: Металлургиздат, 2004. — 230 с.
- Милейко С. Т. Микро- и макротрещины в композитах / Механика композитных материалов. 1979. № 2. С. 276 – 279.
- 4. Анищенков В. М., Милейко С. Т. Усталостное разрушение слоистого композита / Доклады Академии наук. 1978. Т. 241. № 5. С. 1068 1069.
- 5. **Фридляндер И. Н.** Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе / Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 24 29.
- Материаловедение и технология материалов. Ч. 1 / Под ред. Γ. П. Фетисова. — М.: Юрайт, 2018. — 386 с.

- Композиционные материалы: разработка, динамические испытания, математическое моделирование / Под ред. А. Н. Ищенко. — Томск: изд-во НТЛ, 2016. — 408 с.
- Кузмич Ю. В., Колесникова И. Г., Серба В. И., Фрейдин Б. М. Механическое легирование. — Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. — 179 с.
- Dinesh K., Geeta A., Rajesh P. Properties and characterization of Al – Al₂O₃ composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) / Int. J. of latest trends in engineering and technology. 2013. Vol. 2. Issue 4. July. P. 486 – 496.
- Kang Yuan-Chang, Chan Sammy Lap-Ip. Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate — reinforced aluminum matrix composites / Materials chemistry and physics. 2004. Vol. 85. P. 438 – 443.
- Razavi Hesabi Z., Simch A., Seyed Reihani S. M. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites / Mater. Sci. Engin. A. 2006. Vol. 428. P. 159 168.
- Razavi Hesabi Z., Hafizpour H. R., Simchi A. An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling / Mater. Sci. Engin. A. 2007. Vol. 449 – 451. P. 829 – 832.
- Tavoosi M., Karimzadeh F., Enayati M. H., Heidarpour A. Al – Zn/Al₂O₃ nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods / Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 475. P. 198 – 201.
- Poirier D., Drew R. A. L., Trudeau M. L., Gauvin R. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites / Mater. Sci. Engin. A. 2010. Vol. 527. P. 7605 – 7614.
- 15. Tabandeh Kh. M., Jenabali J. S. A., Moshksar M. M. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al_2O_3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion / Materials and Design A. 2010. Vol. 454. P. 1 16.
- Razavi-Tousi S. S., Yazdani-Rad R., Manafi S. A. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al – Al₂O₃ nanocomposites / Mater. Sci. Engin. A. 2011. Vol. 528. P. 1105 – 1110.
- Ivanov D. A., Ivanov A. V., Shljapin S. D. Investigation into physicomechanical properties and structure of the Al – Al₂O₃ composite material fabricated using mechanical treatment of the PAP-2 aluminum powder and reaction sintering of powder billets / Rus. J. Non-Ferrous Met. 2016. Vol. 57. N 2. P. 148 – 156.
- 18. Иванов Д. А., Шляпин С. Д., Вальяно Г. Е., Аккужин Н. Д., Федорова Л. В. Изучение влияния вакуумной термообработки порошка марки ПАП-2 на его прессуемость и свойства спеченного материала / Технология легких сплавов. 2017. № 3. С. 68 – 74.
- Баринов С. М., Шевченко В. Я. Прочность технической керамики. — М.: Наука, 1996. — 159 с.
- Абрамов А. А., Тихомиров М. Д. Технология получения качественных отливок из высокопрочных литейных алюминиевых сплавов / Литейное производство. 2007. № 5. С. 29 – 34.
- Илларионов А. Г., Попов А. А. Технология и эксплуатационные свойства титановых сплавов. — Екатеринбург: изд-во Уральского университета, 2014. — 137 с.
- 22. Рахимкулов Р. Р. Сопоставление значений величины вязкости разрушения K_{1c}, полученной на образцах с шевронной прорезкой и по стандартной методике для стали СтЗсп / Нефтегазовое дело. 2010. № 2. С. 59 – 69.
- Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. — 187 с.

REFERENCES

- Ivanov D. A., Sitnikov A. I., Shlyapin S. D. Composite materials. — Moscow: Yurait, 2019. — 253 p. [in Russian].
- Trykov Yu. P., Gurevich L. M., Shmorgun V. G. Layered composites based on aluminum and its alloys. — Moscow: Metallurgizdat, 2004. — 230 p. [in Russian].
- Mileiko S. T. Micro- and macrocracks in composites / Mekh. Kompozit. Mater. 1979. N 2. P. 276 – 279 [in Russian].

- Anishchenkov V. M., Mileiko S. T. Fatigue failure of a layered composite / Dokl. AN SSSR. 1978. Vol. 241. N 5. P. 1068 – 1069 [in Russian].
- Friedlyander I. N. Modern aluminum, magnesium alloys and composite materials based on them / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2002. N 7. P. 24 – 29 [in Russian].
- Material Science and Technology of Materials. Part 1 / G. P. Fetisov, Ed. — Moscow: Yurait, 2018. — 386 p. [in Russian].
- Composite materials: development, dynamic testing, mathematical modeling / A. N. Ishchenko, Ed. — Tomsk: Izd. NTL, 2016. — 408 p. [in Russian].
- Kuzmich Yu. V., Kolesnikova I. G., Serba V. I., Freidin B. M. Mechanical alloying. — Apatity: Izd. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN, 2004. — 179 p. [in Russian].
- Dinesh K., Geeta A., Rajesh P. Properties and characterization of Al – Al₂O₃ composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) / Int. J. of latest trends in engineering and technology. 2013. Vol. 2. Issue 4. July. P. 486 – 496.
- 10. Kang Yuan-Chang, Chan Sammy Lap-Ip. Tensile properties of nanometric Al_2O_3 particulate — reinforced aluminum matrix composites / Materials chemistry and physics. 2004. Vol. 85. P. 438 – 443.
- Razavi Hesabi Z., Simch A., Seyed Reihani S. M. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al₂O₃ reinforced Al matrix composites / Mater. Sci. Engin. A. 2006. Vol. 428. P. 159 – 168.
- Razavi Hesabi Z., Hafizpour H. R., Simchi A. An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling / Mater. Sci. Engin. A. 2007. Vol. 449 – 451. P. 829 – 832.
- Tavoosi M., Karimzadeh F., Enayati M. H., Heidarpour A. Al – Zn/Al₂O₃ nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods / Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 475. P. 198 – 201.
- Poirier D., Drew R. A. L., Trudeau M. L., Gauvin R. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites / Mater. Sci. Engin. A. 2010. Vol. 527. P. 7605 – 7614.
- 15. Tabandeh Kh. M., Jenabali J. S. A., Moshksar M. M. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al_2O_3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion / Materials and Design A. 2010. Vol. 454. P. 1 16.
- Razavi-Tousi S. S., Yazdani-Rad R., Manafi S. A. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al – Al₂O₃ nanocomposites / Mater. Sci. Engin. A. 2011. Vol. 528. P. 1105 – 1110.
- 17. **Ivanov D. A., Ivanov A. V., Shljapin S. D.** Investigation into physicomechanical properties and structure of the $AI AI_2O_3$ composite material fabricated using mechanical treatment of the PAP-2 aluminum powder and reaction sintering of powder billets / Rus. J. Non-Ferrous Met. 2016. Vol. 57. N 2. P. 148 156.
- Ivanov D. A., Shlyapin S. D., Valliano G. E., Akkuzhin N. D., Fedorova L. V. Studying the influence of vacuum heat treatment of PAP-2 powder on its compressibility and properties of sintered material / Tekhnol. Legk. Splavov. 2017. N 3. P. 68 – 74 [in Russian].
- Barinov S. M., Shevchenko V. Ya. The strength of technical ceramics. — Moscow: Nauka, 1996. — 159 p. [in Russian].
- Abramov A. A., Tikhomirov M. D. The technology for producing high-quality castings from high-strength cast aluminum alloys / Litei. Proizv. 2007. N 5. P. 29 – 34 [in Russian].
- Illarionov A. G., Popov A. A. Technology and performance properties of titanium alloys. — Yekaterinburg: Izd. Ural'skogo universiteta, 2014. — 137 p. [in Russian].
- 22. Rakhimkulov R. R. Comparison of the values of fracture toughness K_{1c} obtained on samples with chevron cutting and according to the standard procedure for steel St3sp / Neftegaz. Delo. 2010. N 2. P. 59 69 [in Russian].
- Shevchenko V. Ya., Barinov S. M. Technical ceramics. Moscow: Nauka, 1993. — 187 p. [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-9-70-76

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ НЕФТЯНОГО СОРТАМЕНТА НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ

© Алексей Александрович Альхименко*, Александр Аркадьевич Харьков, Борис Александрович Шемякинский, Никита Олегович Шапошников

Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29; *e-mail: a.alkhimenko@spbstu.ru

> Статья поступила 28 октября 2019 г. Поступила после доработки 20 февраля 2020 г. Принята к публикации 20 марта 2020 г.

В процессе эксплуатации трубные стали нефтяного сортамента подвергаются воздействию коррозионно-активных сред, что при наличии растягивающих напряжений может привести к их коррозионному растрескиванию. Стандартная методика оценки склонности сталей к коррозионному растрескиванию при статической нагрузке имеет продолжительность 720 ч и зачастую не в полной мере дает представление о характеристиках материала. Цель работы — разработка методики испытаний, позволяющей получить достоверную информацию о поведении материала в коррозионной среде под напряжением за более короткий срок. Предложена методика ускоренных испытаний трубных сталей нефтяного сортамента на коррозионное растрескивание со скоростью относительной деформации $\sim 10^{-6}$ с⁻¹. Приведены результаты испытаний двух материалов при различной скорости деформации и в разных коррозионных средах. По диаграммам растяжения образцов, испытанных на воздухе и в коррозионных средах, содержащих сероводород и углекислый газ, а также по измерению относительного удлинения и относительного сужения разрушенных образцов определена степень склонности трубных сталей различной прочности к коррозионному растрескиванию. В результате проведенных испытаний показано, что стали в зависимости от уровня прочности и коррозионной среды в различной степени проявляют склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением. Испытания с медленной скоростью нагружения по сравнению с испытаниями при статической нагрузке образцов сокращают продолжительность эксперимента с 720 – 1000 до 25 – 100 часов.

Ключевые слова: трубные стали; коррозионное растрескивание; скорость деформации; сероводород; углекислый газ.

DEVELOPMENT OF THE METHODOLOGY OF ACCELERATED TESTING OF OIL-GAS PIPE STEELS FOR STRESS CORROSION CRACKING

© Alexey A. Alkhimenko, Alexander A. Kharkov, Boris A. Shemyakinskiy, Nikita O. Shaposhnikov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 29 Politechnicheskaya ul., St. Petersburg, 195251, Russia; *e-mail: a.alkhimenko@spbstu.ru

Received October 28, 2019. Revised February 20, 2020. Accepted March 20, 2020.

Tensile stresses present in the pipe steels exposed to corrosive environment can result in the corrosion cracking of the pipe material. The standard procedure used for assessing the susceptibility of steels to stress corrosion cracking (for about 720 h) often does not fully provide insight into the characteristics of the material. The goal of the study is developing of a more rapid test procedure which can provide a reliable and complete information about the material placed in a corrosive environment under stress. Accelerated test for stress corrosion cracking of pipe steels with a relative strain rate of $\sim 10^{-6}$ sec⁻¹ is proposed. The results of testing two materials at different deformation rates placed in different corrosive environments containing hydrogen sulfide and carbon dioxide, as well as the measurement of the relative elongation and relative contraction of fractured specimens, were used to determine a degree of the susceptibility of the pipe steels which differ in the strength characteristics to stress corrosion cracking. It is shown that the degree of susceptibility of steel to stress corrosion cracking depends on the characteristics of the corrosive environment and the strength of the pipe steel. Tests under low rate of loading compared to tests with static load of the specimens revealed reduced duration of analysis from 720 – 1000 to 25 – 100 h.

Keywords: pipe steels; stress corrosion cracking; strain rate; hydrogen sulfide; carbon dioxide.

Введение

Явление коррозионного растрескивания в присутствии растягивающих напряжений (SCC) наблюдается для большинства конструкционных металлических материалов в различных коррозионных средах [1 – 4]. В связи с этим большое внимание уделяется изучению причин, приводящих к SCC конструкционных сталей и сплавов, и разработке методов испытаний, позволяющих определить граничные условия, при которых склонность к SCC не проявляется.

В нефтегазодобывающих отраслях промышленности, где используются стали, отличающиеся по химическому составу, структуре и уровню прочности, основным компонентом внешней среды, который может вызвать SCC трубных сталей, является сопутствующий основному транспортируемому продукту (нефти и газу) водный раствор, содержащий растворенные агрессивные вещества. К числу таких веществ относятся растворенные соли, большую часть которых составляют хлориды, а также такие растворенные газы, как сероводород и углекислый газ.

Наибольшую опасность представляет сероводород. В водном растворе на поверхности железа сероводород ведет себя как кислота и взаимодействует с железом следующим образом [5 – 7]:

$$H_2S + Fe \rightarrow FeS + 2H. \tag{1}$$

Этот процесс можно трактовать как электрохимический, состоящий из анодной реакции

$$Fe + S^{2-} \rightarrow FeS + 2e$$
 (2)

и катодной реакции

$$2\mathrm{H}^+ + 2e \to 2\mathrm{H}.\tag{3}$$

Образующийся FeS обладает плохой растворимостью и может быть представлен в виде произведения концентраций ионов:

$$FeS = [Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-19}.$$
 (4)

Поэтому он осаждается на поверхность железа и предотвращает дальнейшую коррозию стали. Однако если среда кислая, то FeS будет переходить в раствор:

$$FeS + 2H^+ \rightarrow H_2S + Fe^{2+}.$$
 (5)

В растворе H_2S диссоциирует с образованием ионов H^+ и SH^-

$$H_2S \to H^+ + SH^-. \tag{6}$$

На поверхности металла происходит разряд ионов водорода по реакции (3) и образуется ато-

марный водород. Ионы сульфида SH⁻ препятствуют соединению атомов водорода в молекулы, что приводит к тому, что значительная часть атомарного водорода проникает в объем металла. При парциальном давлении сероводорода более 0,35 кПа возможно проявление склонности трубных сталей к сероводородному растрескиванию под напряжением (SSC).

В конце XX века было установлено, что низколегированные стали подвергаются SCC в водных растворах, в которых содержится растворенный углекислый газ [8 - 11]. Чувствительность исследованных сталей к SCC в системе $H_2O - CO_2$ возрастала с добавлением в раствор до 5 % хлористого натрия и при увеличении предела текучести стали. Но для возникновения SCC необходимы более высокие уровни приложенного напряжения и пластической деформации, чем для проявления SSC в присутствии H_2S . Причем растрескивание во всех случаях носит межкристаллитный характер.

Существующие разнообразные методы испытаний сталей и сплавов на коррозионное растрескивание (по виду образцов, составу коррозионной среды, по условиям испытаний — температуре, давлению, присутствию внешней поляризации) можно разделить на три группы в зависимости от способа создания напряженного состояния в образцах. Это испытания при постоянной деформации, постоянной нагрузке или при постоянной скорости деформации.

Первые два вида испытаний широко используют для проведения тестов на работоспособность материалов в части сопротивления SCC и SSC в условиях действия эксплуатационных нагрузок определенного уровня и конкретной коррозионной среды. Испытания при постоянной нагрузке также часто применяют для определения пороговых значений растягивающих напряжений [12] или коэффициента интенсивности напряжений К_{ІЗСС} для образцов с усталостной трещиной [13], ниже которых материал не проявляет чувствительности к коррозионному растрескиванию. Основной недостаток указанных методов — длительность испытаний, которая составляет от 720 до 1000 ч, а в некоторых случаях несколько тысяч часов.

Со второй половины XX века при определении склонности сталей и сплавов к SCC применяли метод испытаний с медленной скоростью деформации (SSRT). Установлено, что развитие коррозионных трещин при статическом нагружении образцов и нагружении с медленной скоростью протекает по единому механизму, а полученные данные при разных способах приложения нагрузки позволяют сравнивать между собой различные материалы по степени склонности к SCC [14, 15]. Было показано, что при проведе-



Рис. 1. Влияние скорости деформации на чувствительность металлических материалов к коррозионному растрескиванию

Fig. 1. The effect of the strain rate on the susceptibility of metal materials to corrosion cracking

нии испытаний на коррозионное растрескивание методом SSRT возможны два варианта влияния скорости деформации на чувствительность к коррозионному растрескиванию металлических материалов [16], как это показано на рис. 1 [17].

Для водных растворов электролитов зарождение и рост трещин при коррозионном растрескивании начинается с анодного растворения наиболее активных участков на поверхности металла (неметаллические включения, механические повреждения и т.п.). Если в коррозионной среде на металле образуется защитная оксидная пленка, то при определенной скорости деформации, равной или несколько превышающей скорость восстановления этой пленки, разрушающейся под действием растягивающих напряжений (деформации), возможно зарождение локальных очагов коррозии. За счет растущих напряжений некоторые очаги локальной коррозии преобразуются в коррозионную трещину, скорость роста которой будет зависеть от скорости чередующихся стадий анодного растворения и роста напряжений (пластической деформации в вершине развивающейся трещины). Если скорость деформации при испытаниях ниже скорости восстановления локально разрушающейся оксидной пленки, то коррозионное растрескивание будет затруднено или полностью невозможно. При большой скорости деформации пленка на поверхности начнет разрушаться, но коррозионные процессы не успеют привести к возникновению трещины и будет наблюдаться просто механическое разрушение при превышении предела прочности материала (см. рис. 1, кривая 1). Такой характер влияния скорости деформации на склонность к коррозионному растрескиванию характерен для сталей и сплавов, обладающих способностью к пассивации, например, алюминиевых и титановых сплавов, нержавеющих сталей. Аналогичный характер обнаружен у низколегированных сталей при испытании в карбонатном растворе и слабощелочной среде при поляризации в узкой области потенциалов, где образуется неустойчивая пассивная пленка [18].

В кислых солевых водных растворах в присутствии H₂S или CO₂ низколегированные стали не образуют защитную оксидную пленку. Развитие трещин из локальных поверхностных дефектов происходит за счет диффузии атомарного водорода и охрупчивания металла, т.е. уменьшения пластической деформации в вершине трещины, приводящего к проскоку трещины на величину охрупченного слоя. Поскольку все низколегированные стали имеют ОЦК кристаллическую решетку, то скорость диффузии водорода будет примерно одинаковой независимо от уровня прочности стали. Из этого следует, что скорость деформации, т.е. время, необходимое для достижения максимальной концентрации водорода, также примерно одинаково. В этом случае скорость деформации должна быть такой, чтобы за время испытаний было обеспечено достижение максимальной концентрации кислорода внутри металла и величины напряжений (деформаций), достаточной для роста трещины. При таком развитии событий склонность к коррозионному растрескиванию стали будет плавно возрастать до максимального значения, после чего изменяться уже не будет (см. рис. 1, кривая 2).

Цель проведенных исследований — разработка методики ускоренных испытаний трубных сталей на сульфидное и коррозионное растрескивание, длительность которых не превышает 100 ч. Для ранжирования сталей, мало отличающихся по химическому составу, по склонности к таким видам коррозионных разрушений необходимо было выбрать соответствующие чувствительные критерии оценки, а также пороговые значения этих критериев, позволяющие считать сталь пригодной для применения в средах, содержащих H₂S или CO₂.

Методы исследования

Исследования проводили на двух трубных сталях различной прочности — 34XMA и SAWL485FD с пределами текучести 980 и 540 МПа. Обе стали низколегированные, их химический состав приведен в табл. 1.

В качестве коррозионной среды использовали 5%-ный водный раствор хлористого натрия, подкисленный до pH 2,8 раствором уксус-
ной кислоты, который соответствует раствору А, рекомендованному стандартом NACE TM 0177 для проведения испытаний на сульфидное и коррозионное растрескивание трубных сталей. В процессе проведения эксперимента на SSC раствор дополнительно насыщали сероводородом, а при испытаниях на SCC — углекислым газом.

При разработке методики за основу принят метод испытаний с медленной скоростью деформации (SSRT), который применяется при определении склонности сталей и сплавов к SCC. Установлено, что развитие коррозионных трещин при статическом нагружении образцов и нагружении с медленной скоростью происходит по единому механизму, а полученные данные при разных способах приложения нагрузки позволяют сравнивать между собой различные материалы по степени склонности к SCC [14, 15]. Для испытаний выбраны гладкие цилиндрические образцы с диаметром рабочей части 6,35 мм согласно стандарту NACE TM 0177, предназначенные для испытаний при статической нагрузке. Исследования проводили на модернизированной разрывной машине УМЭ-10Т, позволяющей осуществлять растяжение образца со скоростью от 1,3 до $1,3 \cdot 10^{-3}$ мм/мин.

Подбор необходимой скорости деформации при проведении испытаний на коррозионное растрескивание имеет большое практическое значение. Скорость деформации должна быть такой, чтобы коррозионные процессы, способствующие зарождению и распространению трещин, успели осуществиться. Это означает, что скорость деформации должна быть близка к скорости кратковременной ползучести стали, вызываемой действием приложенных растягивающих напряжений, сосредоточенных в зоне развивающегося коррозионного дефекта, который действует как концентратор напряжений на поверхности образца. Если скорость деформации слишком мала, то это существенно увеличивает продолжительность испытаний.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния скорости деформации на склонность к коррозионному растрескиванию двух исследуемых низколегированных сталей различной прочности в водном растворе хлоридов при рН 3 в присутствии сероводорода при комнатной температуре.



Рис. 2. Влияние скорости деформации на склонность сталей 34XMA и SAWL485FD к SSC: 1 — разрушающие напряжения для стали 34XMA; 2 — деформация до разрушения образцов стали SAWL485FD

Fig. 2. The effect of the strain rate on the susceptibility of steels 34KhMA and SAWL485FD to corrosion cracking: *1* — destructive stresses for steel 34KhMA; *2* — deformation to failure of steel samples SAWL485FD

При этом для более прочной стали 34XMA за основной критерий склонности к SSC приняты напряжения, приводящие к разрушению образцов. Для стали SAWL485FD при всех скоростях деформации разрушающие напряжения всегда превышали ее предел текучести и мало отличались между собой. Поэтому склонность к SSK определяли по относительной деформации, при которой происходило разрушение образца.

В отличие от испытаний на воздухе испытания в растворе, насыщенном сероводородом, показали существенное влияние скорости деформации на механические свойства сталей З4ХМА и SAWL485FD. Уменьшение скорости деформации от ~10⁻⁴ до ~10⁻⁶ с⁻¹ при испытании в сероводородной среде приводит к заметному снижению данных характеристик. Дальнейшее уменьшение скорости деформации до ~10-7 с-1 практически не влияет на значения полученных характеристик разрушения. Аналогичную зависимость авторы наблюдали при проведении испытаний судостроительных сталей в морской воде [14]. При высоких скоростях деформации диффузионная подвижность атомарного водорода не успевает создать у вершины развивающейся трещины необходимую для дальнейшего продвижения концентрацию водорода. Поэтому требуется более высокий уровень приложенных напряже-

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей **Table 1.** Chemical composition of the steels under study

Марка стали	Содержание элементов, % масс.											
	С	Si	Mn	\mathbf{Cr}	Ni	Cu	Mo	V	Nb	Al	S	Р
34XMA	0,29	0,20	0,52	0,97	0,09	0,06	0,50	0,006	0,008	0,03	0,030	0,006
SAWL 485FD	0,06	0,09	1,73	0,05	0,29	0,01	0,12	0,007	0,005	0,02	0,001	0,008



Рис. 3. Диаграммы растяжения стали 34XMA с медленной скоростью при насыщении раствора H_2S и CO_2 при комнатной температуре

Fig. 3. Tensile test diagrams of steel 34KhMA at a low strain rate upon saturation of H_2S and CO_2 solutions at room temperature

ний, приводящий к разрушению образца. По этой причине понижение скорости деформации вплоть до 10⁻⁶ с⁻¹ приводит к уменьшению напряжений (или деформации), необходимых для коррозионного растрескивания исследуемых сталей. Такие скорости деформации достаточны, чтобы исключить тормозящее влияние образующихся продуктов коррозии на локальные очаги поверхностных дефектов, служащих местом зарождения и роста трещины. Поэтому период зарождения трещины во этом интервале скоростей деформации составляет незначительную часть продолжительности испытаний.

Дальнейшее понижение скорости деформации до 10⁻⁷ с⁻¹ практически не повлияло на значение пороговых напряжений или деформаций. По существующим на сегодняшний день представлениям о механизме растрескивания сталей, вызываемом воздействием проникающего в ме-



Рис. 4. Диаграммы растяжения стали DNV SAWL 485FD с медленной скоростью при насыщении раствора H_2S и CO_2 при комнатной температуре

Fig. 4. Tensile test diagrams of steel DNV SAWL 485FD at a low strain rate upon saturation of H_2S and CO_2 solutions at room temperature

талл водорода, для роста трещины необходим определенный уровень приложенных напряжений [1, 2, 18]. А так как в данном случае напряжения (деформации), при которых произошло разрушение образца при скоростях деформации 10^{-6} и 10^{-7} с⁻¹, совпали, то в пределах исследованных скоростей деформации можно считать полученные напряжения пороговыми и все дальнейшие испытания проводить при скорости деформации 10^{-6} с⁻¹.

Исходя из приведенных выше данных, все дальнейшие исследования трубных сталей на склонность к SSC и SCC проводили при скорости деформации $8,5 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ (0,0013 мм/мин) в средах, содержащих H_2S или CO₂. На рис. 3 и 4 показаны диаграммы разрушения этих сталей в указанных растворах и для сравнения на воздухе, а в табл. 2 приведены основные характеристики прочности и пластичности, полученные из

Таблица 2. Параметры разрушения сталей 34XMA и SAWL 485FD при испытании с медленной скоростью деформации и продувкой раствора H_2S или CO_2

Table 2. Fracture parameters of 34KhMA and SAWL 485FD steels tested at a low strain rate in conditions of blowing with H_2S or CO_2 solutions

Марка стали	Среда испы- таний	Параметры разрушения												
		Максимальное напряжение, МПа			Деформация, % (по диаграмме)			Относительное удлинение образца, %			Относительное сужение шейки образца, %			
		Среда	Воздух	Среда/ Воздух	Среда	Воздух	Среда/ Воздух	Среда	Воздух	Среда/ Воздух	Среда	Воздух	Среда/ Воздух	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
34XMA	H_2S	566	1035	0,55	3,72	20,47	0,18	_	18,50	_	—	68,74		
	CO_2	1042	1035	1,01	9,84	$20,\!47$	0,48	6,69	18,50	0,36	16,57	68,74	0,24	
SAWL 485 FD	H_2S	558	600	0,93	5,75	30,09	0,19	_	28,34	_	_	79,00	_	
	CO_2	626	600	1,04	17,21	30,09	0,57	14,17	$28,\!34$	0,50	27,68	79,00	0,35	

соответствующих диаграмм. Кроме того, представлены результаты замеров относительного удлинения и относительного сужения образцов.

Обсуждение результатов

Из полученных данных видно, что как сталь 34XMA, так и сталь DNV SAWL 485FD проявляют склонность к SSC и SCC, хотя в их поведении наблюдаются определенные различия. В среде с СО₂ разрушение образцов обеих сталей за счет SCC происходит только при напряжениях, превышающих их предел текучести, т.е. в области пластической деформации. В присутствии H₂S менее прочная сталь SAWL 485FD разрушается по схеме SSC также при напряжениях выше предела текучести, а сталь 34ХМА — уже в области упругих напряжений, т.е. ниже предела текучести. В среде, насыщенной углекислым газом, разрушение образцов сопровождается заметной пластической деформацией с образованием шейки у места излома. Поэтому для оценки степени склонности сталей к SCC в растворе с CO₂ можно использовать отношения значений относительного удлинения и относительного сужения образцов, полученных при испытании в коррозионной среде и на воздухе. Сравнение сталей по отношению разрушающих напряжений менее информативно, так как разрушение всегда происходит при напряжениях выше предела текучести и полученные значения мало отличаются друг от друга.

В среде, насыщенной сероводородом, разрушение образцов происходит хрупко. Даже на образцах из менее прочной стали 485FD трудно было измерить утяжку и удлинение. Поэтому для определения склонности стали к SSC в растворе с H₂S удобнее использовать отношение разрушающего напряжения в среде к разрушающему напряжению на воздухе или аналогичное отношение полных деформаций (упругой + пластической). Для сравнения аналогичные образцы исследуемых сталей были испытаны по стандартной методике при статических нагрузках. В кислом растворе, насыщенном H_2S , образцы более прочной стали 34ХМА разрушались при приложенных напряжениях 725 МПа (70 % от предела текучести) за 18 – 25 ч и только при снижении напряжений до 500 МПа они не разрушались за выбранное время испытаний 720 ч. Сталь 485FD не проявила склонности к SSC и SCC при напряжении 70 % от предела текучести. Аналогичные данные получены при испытании в растворе, насыщенном СО₂. Поэтому при испытании этих сталей с медленной скоростью деформации в условиях, при которых при статическом нагружении они не проявили склонности к SSC и SCC, растрескивание образцов происходило только при напряжениях выше предела текучести в области пластических деформаций.

Заключение

Таким образом, предлагаемая методика ускоренных испытаний трубных сталей на SSC и SCC позволяет достаточно быстро — не более чем за 100 ч — определять их чувствительность к данным видам коррозионных разрушений.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. — М.: Металлургия, 1974. — 256 с.
- 2. Карпенко Г. В., Василенко И. И. Коррозионное растрескивание сталей. — Киев: Техника, 1971. — 192 с.
- Синявский В. С., Лукина С. И. Коррозионное растрескивание титановых сплавов в нейтральных водных растворах / Технология легких сплавов. 1980. № 8. С. 72 – 83.
- 4. Бобылев А. В. Коррозионное растрескивание латуни. М.: Металлургиздат, 1956. 126 с.
- Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. — Ленинград: Издательство Ленинградского Университета, 1975. — 142 с.
- Шрейдер Л. В., Шпарбер И. С., Арчаков Ю. И. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование. — М.: Машиностроение, 1976. — 80 с.
- Perez T. I. Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials / JOM. 2013. Vol. 65. N 8. P. 1033 – 1042. DOI: 10.1007/s11837-013-0675-3
- 8. Burke P.A. Synopsis: Recent progress in the Understanding of CO₂ Corrosion / Advances in CO₂ Corrosion. Vol. 1. NACE. Houston, TX, 1984. P. 3 9.
- 9. Schmitt G. Fundamental Aspects of CO_2 Corrosion. / Advances in CO_2 Corrosion. Vol. 1. NACE. Houston, TX, 1984. P. 10 19.
- Schmitt G., Horstemeier M. Fundamental Aspects of CO₂ metal loss corrosion. Part II. Influence of different parameters on CO₂ corrosion mechanisms / NACE — International Corrosion Conference Series. — Houston, TX, 2006. Paper N 06112.
- Schmitt G., Schierkmann G. Corrosion cracking of Steel in the System CO₂/H₂O / Proc. 8th International Congress on Metallic Corrosion. 1981. Vol. 1. P. 426.
- ANSI/NACE TM 0177–2016. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. — Houston, TX: NACE International, 2016. P. 61.
- ГОСТ 9.903–81. ЕСЗКС. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 21 с.
- 14. Харьков А. А., Немчикова Л. Г., Михневич А. П., Билина С. Ю. Оценка склонности сталей к коррозионному растрескиванию при испытании с медленной скоростью деформирования / Технология судостроения. 1990. № 3. С. 10 13.
- Oryshchenko A. S., Mushnikova S. Y., Kharkov A. A., Kalinin G. Y. Study of stress corrosion cracking of austenitic steels in seawater / The European Corrosion Congress EUROCORR'2010. — 12 p.
- Parkins R. N. 5th Symposium on Line Pipe Research. American Gas Association. Catalogue NL. 30174, 1974.
- 17. ASTM G129–00(2013). Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking.
- Шрайер Л. Л. Коррозия: справочник / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. — 632 с.

REFERENCES

- 1. Azhogin F. F. Corrosion cracking and protection of highstrength steels. — Moscow: Metallurgiya, 1974. — 256 p. [in Russian].
- Karpenko G. V., Vasilenko I. I. Steel corrosion cracking. Kiev: Technika, 1971. — 192 p. [in Russian].
- Siniavskii V. S., Lukina S. I. Corrosion cracking of titanium alloys in neutral aqueous solutions / Tekhnol. Legk. Splavov. 1980. N 8. P. 72 – 83 [in Russian].
- Bobylev A. V. Corrosion cracking of brass. Moscow: Metallurgizdat, 1956. — 126 p. [in Russian].
- Beloglazov S. M. Steel hydrogenation during electrochemical processes. — Leningrad: Izd. Leningrad. Univ., 1975. — 142 p. [in Russian].
- Shreider L. V., Shparber I. S., Archakov Yu. I. Effect of hydrogen on petroleum and chemical equipment. — Moscow: Mashinostroenie, 1976. — 80 p. [in Russian].
- Perez T. I. Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials / JOM. 2013. Vol. 65. N 8. P. 1033 – 1042. DOI: 10.1007/s11837-013-0675-3
- 8. Burke P.A. Synopsis: Recent progress in the Understanding of CO_2 Corrosion / Advances in CO_2 Corrosion. Vol. 1. NACE. Houston, TX, 1984. P. 3 9.
- Schmitt G. Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion. / Advances in CO₂ Corrosion. Vol. 1. NACE. Houston, TX, 1984. P. 10 – 19.
- 10. Schmitt G., Horstemeier M. Fundamental Aspects of CO_2 metal loss corrosion. Part II. Influence of different parameters

on CO₂ corrosion mechanisms / NACE — International Corrosion Conference Series. — Houston, TX, 2006. Paper N 06112.

- Schmitt G., Schierkmann G. Corrosion cracking of Steel in the System CO₂/H₂O / Proc. 8th International Congress on Metallic Corrosion. 1981. Vol. 1. P. 426.
- ANSI/NACE TM 0177–2016. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. Houston, TX:. NACE International, 2016. P. 61.
- GOST 9.903–81. Unified system of corrosion and ageing protection. High-strength steels and alloys. Accelerated test methods for corrosion. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 21 p. [in Russian].
- Kharkov A. A., Nemchikova L. G., Mihnevich A. P., Bilina S. Yu. Evaluation of the tendency of steel to corrosion cracking when tested with a slow strain rate / Tekhnol. Sudostr. 1990. N 3. P. 10 – 13 [in Russian].
- Oryshchenko A. S., Mushnikova S. Y., Kharkov A. A., Kalinin G. Y. Study of stress corrosion cracking of austenitic steels in seawater / The European Corrosion Congress EUROCORR'2010. — 12 p.
- Parkins R. N. 5th Symposium on Line Pipe Research. American Gas Association. Catalogue NL. 30174, 1974.
- ASTM G129-00(2013). Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking.
- Shrayer L. L. Corrosion. Handbook. Moscow: Metallurgiya, 1981. — 632 p. [Russian translation].