

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 8

2018  
Том 84

Основан в январе 1932 г.

## Адрес редакции:

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

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

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

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская  
лаборатория. Диагностика материалов», 2018

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

ЗАВОДСКАЯ  
ЛАБОРАТОРИЯ  
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Медянцева Э. П., Брусницын Д. В., Варламова Р. М., Коновалова О. А., Будников Г. К. Наноструктурированные композиты на основе графена и наночастиц кобальта в составе моноаминоксидазных биосенсоров для определения антидепрессантов . . . . . 5
- Кузьмина Т. Г., Никашина В. А., Ромашова Т. В. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для изучения процессов сорбции на клиноптилолитах, используемых в качестве геохимических барьеров . . . . . 15
- Обмен опытом  
Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Китаева Д. Х., Буяновская А. Г., Дзвонковский С. Л. Опыт использования программного обеспечения АЛЬФА-VRA-30 для рентгенофлуоресцентного определения железа и цинка в металлоорганических соединениях и полимерах . . . . . 20

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

#### ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Серебряный В. Н., Малышев И. А., Цайклер Д. Н., Мартыненко Н. С., Морозов М. М., Добаткин С. В. Исследование текстуры и механизмов деформации в магниевом сплаве МА2-1пч в процессе ротационнойковки. . . . . 25
- Душин М. И., Донецкий К. И., Караваев Р. Ю., Платонов А. А. Исследование образцов полимерных композиционных материалов с неровной поверхностью методом гидростатического взвешивания . . . . . 32
- Крылов В. П. Расчет радиотехнических характеристик обтекателя из многокомпонентного материала с различным содержанием воды . . . . . 36
- Дроков В. Г., Дроков В. В., Мuryщенко В. В., Мухутдинов Ф. И., Скудаев Ю. Д., Халиуллин В. Ф. Диагностика узлов авиационных газотурбинных двигателей, омываемых смазочным маслом, по результатам анализа пробы смыва с диагностического слоя фильтроэлемента . . . . . 39

#### МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Вакулюк В. С., Шадрин В. К., Сургутанов Н. А. Зависимость предела выносливости образцов с надрезами от глубины упрочненного поверхностного слоя . . . . . 44
- Рябенков Н. Г. О напряженном состоянии соединения при изгибе балки с упругим покрытием . . . . . 50
- Маркочев В. М. Математическая модель перехода материала из упругого состояния в упругопластическое . . . . . 55
- Хван А. Д., Хван Д. В., Воропаев А. А., Рукин Ю. Б. Устройство для пластического сжатия длинномерных цилиндрических образцов в условиях линейного напряженного состояния . . . . . 61

### ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Кропанев А. Ю. Методики анализа воздушных сред. Аттестация и организация внутрилабораторного контроля качества результатов анализа . . . . . 65
- Бурлак А. А. Росаккредитация и международное признание национальной системы аккредитации . . . . . 70

## Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

**Ю. А. КАРПОВ,**

чл.-корр. РАН

**С. М. БАРИНОВ,**

**Ф. БЕРТО** (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

**В. Т. БУБЛИК,**

чл.-корр. РАН

**К. В. ГРИГОРОВИЧ,**

акад. РАН

**А. Г. ДЕДОВ,**

проф.

**В. А. ЖУКОВА** (Испания),

акад. РАН

**Ю. А. ЗОЛОТОВ,**

докт. техн. наук

**Л. К. ИСАЕВ,**

проф.

**С. Г. КАЗАРЯН** (Великобритания),

проф.

**Д. А. КАЦКОВ** (ЮАР),

акад. РАН

**В. В. КЛЮЕВ,**

**Д. К. КОЖАК** (Хорватия),

**И. И. КУСЕЛЬМАН** (Израиль),

докт. техн. наук

**Ю. Г. МАТВИЕНКО,**

докт. техн. наук

**В. М. МАТЮНИН,**

чл.-корр. РАН

**Н. А. МАХУТОВ,**

докт. техн. наук

**Е. М. МОРОЗОВ,**

проф.

**Д. Н. МУРАВЬЕВ** (Испания),

чл.-корр. РАН

**Д. А. НОВИКОВ,**

Зам. главного редактора

**М. Е. НОСОВА,**

докт. техн. наук

**А. И. ОРЛОВ,**

**М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,**

чл.-корр. РАН

**О. А. ШПИГУН**

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии  
издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 25.08.2018

Формат 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор **Л. И. Сажина**

## СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

### АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

#### Председатель чл.-корр. РАН **Н. А. МАХУТОВ**

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

*Редактор отдела **Г. Р. ШУМКИН***

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

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

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Председатель чл.-корр. РАН **Д. А. НОВИКОВ**

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

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

### ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

#### Председатель докт. техн. наук **Л. К. ИСАЕВ**

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

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

№8

2018  
VOL. 84

Published since 1932

#### Editorial Office Address:

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

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

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

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostics materialov", 2018

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



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

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

## Contents

### SUBSTANCES ANALYSIS

- Medyantseva E. P., Brusnitsyn D. V., Varlamova R. M., Konovalova O. A., Budnikov H. K.** Nanostructured composites based on graphene and nanoparticles of cobalt in the composition of monoamine oxidase biosensors for determination of antidepressants . . . . . 5
- Kuzmina T. G., Nikashina V. A., Romashova T. V.** X-ray analysis in the study of sorption processes on clinoptilolites used as geochemical barriers. . 15
- Exchange of experience**  
**Talanova V. N., Lependina O. L., Kitaeva D. Kh., Buyanovskaya A. G., Dzvonkovski S. L.** Experience in using ALPHA-VRA-30 software for determination of iron and zinc content in organometallic compounds and polymers 20

### STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

#### PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Serebryany V. N., Malyshev I. A., Caikler D. N., Martynenko N. S., Morozov M. M., Dobatkin S. V.** Study of the texture and deformation mechanisms of MA2-1pch magnesium alloy upon rotary swaging . . . . . 25
- Dushin M. I., Donetski K. I., Karavaev R. Yu., Platonov A. A.** Study of the samples of polymer composite materials with an uneven surface using hydrostatic weighing. . . . . 32
- Krylov V. P.** Calculation of radio engineering characteristics of the radome from the multicomponent material impregnated with water . . . . . 36
- Drokov V. G., Drokov V. V., Muryshchenko V. V., Muhutdinov F. I., Skudaeu Yu. D., Khalioullin V. F.** Diagnostics of the units of aviation gas turbine engines washed with lube lubricant according to the results of the flush sample analysis of the diagnostic layer of filter elements . . . . . 39

#### MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Vakulyuk V. S., Shadrin V. K., Surgutanov N. A.** Dependence of the limit endurance of specimens with notches from the depth of hardened surface layer . . . . . 44
- Ryabekov N. G.** On the stressed state of the joint upon bending beam with an elastic coating. . . . . 50
- Markochev V. M.** A mathematical model of transition of the material from elastic to elasto-plastic state. . . . . 55
- Khvan A. D., Khvan D. V., Voropaev A. A., Rukin Yu. B.** Device for plastic compression of long-dimensional cylindrical samples in linear stress conditions. . . . . 61

### COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Kropanev A. Yu.** Methodologies for analysis of air environment. Certification and arrangement of intra laboratory control of the quality of analysis results. . . . . 65
- Burlak A. A.** RusAccreditation and International Recognition of the National Accreditation System . . . . . 70

## Editorial Board:

Editor-in-chief

*Academician of RAS*

**Yu. A. KARPOV**,

*Corresponding Member of RAS*

**S. M. BARINOV**,

**Ph. BERTO** (Norway),

*Doctor of Phys. and Math. Sci.*

**V. T. BUBLIK**,

*Corresponding Member of RAS*

**K. V. GRIGOROVICH**,

*Academician of RAS*

**A. G. DEDOV**,

*Prof.*

**V. A. ZHUKOVA** (Spain),

*Academician of RAS*

**Yu. A. ZOLOTOV**,

*Doctor of Technical Sciences*

**L. K. ISAEV**,

*Prof.*

**S. G. KAZARIAN** (UK)

*Prof.*

**D. A. KATSKOV** (SAR),

*Academician of RAS*

**V. V. KLYUEV**,

**D. K. KOZHAK** (Croatia),

**I. I. KUSELMAN** (Israel),

*Doctor of Technical Sciences*

**Yu. G. MATVIENKO**,

*Doctor of Technical Sciences*

**V. M. MATYUNIN**,

*Corresponding Member of RAS*

**N. A. MAKHUTOV**,

*Doctor of Technical Sciences*

**E. M. MOROZOV**,

*Prof.*

**D. N. MURAVIEV** (Spain),

*Corresponding Member of RAS*

**D. A. NOVIKOV**,

*Deputy Editor-in-Chief*

**M. E. NOSOVA**,

*Doctor of Technical Sciences*

**A. I. ORLOV**,

**M. G. PLOTNITSKAYA**,

*Corresponding Member of RAS*

**O. A. SHPIGUN**

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

Publishing license  
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 25.08.2018  
Format 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Paper coated.  
Offset printing.  
Conditional printed sheets 9.5  
The price is negotiable

Proofreading by L. I. Sazhina

## SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

### SUBSTANCES ANALYSIS

**Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN**

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

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

### STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

**Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV**

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

*Subeditor G. R. SHUMKIN*

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

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

### MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

**Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV**

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

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

### ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

**Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV**

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

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



## Анализ вещества

## Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-5-14

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ  
НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА  
В СОСТАВЕ МОНОАМИНОКСИДАЗНЫХ БИОСЕНСОРОВ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕПРЕССАНТОВ<sup>1</sup>**

© Эльвина Павловна Медянцева\*, Даниил Владимирович Брусницын\*,  
Регина Марковна Варламова\*, Ольга Анатольевна Коновалова\*\*,  
Герман Константинович Будников\*

\* Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, г. Казань, Россия;  
e-mail: emedyant@gmail.com

\*\* Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, г. Казань, Россия;  
e-mail: olga.konovalova@bk.ru

*Статья поступила 14 марта 2018 г.*

Разработаны амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных наноструктурированными композитами графена (ВГО) и наночастиц кобальта (НЧСо) для определения лекарственных веществ антидепрессивного действия: тианептина, тиоридазина и флуоксетина. Сочетания углеродных наноматериалов с наночастицами металлов (нанокомпозиты) позволяют не только сохранить свойства отдельных компонентов, но и за счет их совместного вклада приводят к новому качеству разрабатываемых устройств. Наноматериал-модификатор наносили на поверхность печатных графитовых электродов методом капельного испарения. Закрепление ВГО на поверхности происходит за счет электростатического взаимодействия между его карбоксильными группами и аминогруппами аминоксидного на платформе полиэфирполиола (H<sub>2</sub>O–NH<sub>2</sub>). НЧСо получали электрохимическим методом хроноамперометрии при потенциале  $E = -1,0$  В и разном времени накопления (50 и 60 с). Согласно данным атомно-силовой микроскопии преимущественный размер НЧСо составляет  $(40 \pm 2)$  и  $(78 \pm 8)$  нм в зависимости от времени электрохимического накопления НЧ. Спектроскопия электрохимического импеданса показала, что наименьшими значениями сопротивления переноса электрона характеризуются нанокомпозиты ВГО-хитозан/НЧСо и ВГО-(H<sub>2</sub>O–NH<sub>2</sub>)/НЧСо. Использование выбранных нанокомпозитов для модификации поверхности электродов позволило улучшить аналитические характеристики разработанных биосенсоров: обеспечить более широкий диапазон рабочих концентраций — от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л, больший коэффициент чувствительности, лучший коэффициент корреляции и меньшее значение нижней границы определяемых концентраций ( $c_n$ ). Показана возможность использования биосенсоров для контроля качества антидепрессантов при определении основного лекарственного вещества в лекарственных препаратах и биологических жидкостях. При использовании в качестве субстрата тирамина для определения флуоксетина, тиоридазина и тианептина  $c_n$  составляет  $(7 - 9) \cdot 10^{-10}$  моль/л.

**Ключевые слова:** амперометрический биосенсор; моноаминоксидаза; восстановленный оксид графена; наночастицы кобальта; антидепрессанты.

**NANOSTRUCTURED COMPOSITES BASED ON GRAPHENE  
AND NANOPARTICLES OF COBALT IN THE COMPOSITION  
OF MONOAMINE OXIDASE BIOSENSORS  
FOR DETERMINATION OF ANTIDEPRESSANTS**

<sup>1</sup> Результаты обсуждены на Третьем съезде аналитиков России (Москва, 8 – 13 октября 2017 г.)

© **Elvina P. Medyantseva\***, **Daniil V. Brusnitsyn\***, **Regina M. Varlamova\***,  
**Olga A. Konovalova\*\***, **Herman K. Budnikov\***

\* Kazan (Volga region) Federal University, A. M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan, Russia;  
e-mail: emedyant@gmail.com

\*\* Kazan (Volga region) Federal University, Institute of Physics, Kazan, Russia; e-mail: olga.konovalova@bk.ru

*Submitted March 14, 2018.*

Amperometric monoamine oxidase biosensors based on screen-printed graphite electrodes modified with nanostructured reduced graphene oxide (RGO) composites and cobalt nanoparticles (CoNPs) were developed to determine antidepressant drug substances: tianeptine, thioridazine, and fluoxetine. Combinations of carbon nanomaterials with metal nanoparticles (nanocomposites) along with retaining the properties of individual components, also provide a new quality of the developed devices due to their joint contribution. The nanomaterial-modifier was applied to the surface of screen-printed graphite electrodes using dropwise evaporation. Fixing of RGO on the surface of the screen-printed graphite electrodes occurs due to electrostatic interaction between RGO carboxyl groups and amine groups of the amine derivative on the platform of polyester polyol (H<sub>2</sub>O–NH<sub>2</sub>). The CoNPs were obtained electrochemically by the method of chronoamperometry at a potential  $E = -1.0$  V and different time of their accumulation (about 50 – 60 sec) on the electrode surface. According to the data of atomic force microscopy, the predominant size of CoNPs is  $(40 \pm 2)$  and  $(78 \pm 8)$  nm, depending on the time of electrochemical deposition of NPs. Data of electrochemical impedance spectroscopy show that nanocomposites RGO-chitosan/CoNPs and RGO-amine derivative on the polyester polyol (H<sub>2</sub>O–NH<sub>2</sub>)/CoNPs platform are characterized by the lowest values of the charge transfer resistance. The use of those nanocomposites modifying the electrode surface significantly improved the analytical characteristics of the developed biosensors providing a wider range of operating concentrations from  $1 \times 10^{-4}$  to  $5 \times 10^{-9}$  mol/liter, greater sensitivity coefficient, better correlation coefficient, and lower limit of the detectable concentrations. A possibility of using biosensors to control the quality of antidepressants upon determination of the main active substance in medicinal drugs and biological fluids is shown. The lower limit of detectable concentrations  $(7 - 9) \times 10^{-10}$  mol/liter is attained when using tyramine as a substrate for determination of fluoxetine, thioridazine and tianeptine, respectively.

**Keywords:** biosensor; monoamine oxidase; reduced graphene oxide; cobalt nanoparticles; antidepressants.

В последнее время активно растет число публикаций [1 – 3], посвященных использованию наноструктурированных модифицирующих покрытий в составе различных сенсоров, что способствует развитию и биосенсорных технологий. Это приводит к улучшению аналитических характеристик соответствующих датчиков при определении различных биологически активных веществ, в частности, онкологических маркеров и лекарственных веществ.

Актуальной задачей является разработка способов определения лекарственных препаратов, относящихся к антидепрессантам, так как контроль за их использованием является неотъемлемой частью их применения. Особенность их действия состоит в ингибировании моноаминоксидазы (МАО). Однако в литературе практически отсутствуют данные об использовании моноаминоксидазы в качестве биочувствительного компонента датчиков для определения антидепрессантов: в единичных публикациях описано применение МАО для определения биогенных аминов [4].

Среди наноструктурированных материалов в составе сенсоров особое место занимают композиты на основе сочетаний различных материалов [5 – 7]. К ним относятся, в том числе, и углеродные наноматериалы в сочетании с наночастицами металлов. В литературе описано применение

графена, наночастиц золота и серебра в качестве модификаторов в составе биосенсоров при определении различных лекарственных объектов [8 – 11]. Наночастицы кобальта используют гораздо реже [12 – 15]. Следует отметить, что моноаминоксидазные биосенсоры в этом плане пока не рассматривались. Углеродные наноматериалы, в частности графен, обладают высокими электропроводящими свойствами и обеспечивают большую удельную площадь поверхности электродов по сравнению с немодифицированными вариантами, что, в свою очередь, положительно сказывается на свойствах разрабатываемых датчиков [16, 17]. Наночастицы металлов вследствие своих размеров и конфигурации могут способствовать улучшению характеристик сенсоров. Сочетания углеродных наноматериалов с наночастицами металлов (композиты) могут позволить не только сохранить свойства отдельных компонентов, но и за счет их совместного вклада достичь нового качества разрабатываемых устройств [18, 19].

Цель исследования заключалась в выявлении наилучшего нанокompозита для модификации поверхности печатных графитовых электродов как основы новых амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров и сопоставлении их аналитических возможностей для разработки современных способов определения лекарственных

веществ с антидепрессивным действием в лекарственных формах и биологических жидкостях.

**Экспериментальная часть.** В качестве первичного преобразователя сигнала в конструкции биосенсора служила система печатных графитовых электродов (изготовлены на кафедре аналитической химии КФУ), состоящая из рабочего, вспомогательного электродов и электрода сравнения (графитовые чернила Gwent Electronic Materials, США, паста Ag/AgCl). Электрохимические измерения методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии (ХА) и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) проводили с помощью потенциостата-гальваностата 204N с модулем FRA 32M (Autolab, Нидерланды). Микрофотографии снимали на атомно-силовом микроскопе SolverP47H (НТ-МДТ, Россия). В ходе приготовления лекарственных препаратов использовали центрифугу MiniSpin (Eppendorf, Германия). Аналитические возможности разрабатываемых биосенсоров рассмотрены на примере определения тианептина, тиоридазина, флуоксетина (Sigma-Aldrich, США), структурные формулы которых приведены в табл. 1.

В работе использовали МАО, полученную из печени свиньи (гомогенат), с активностью  $0,075 \pm 0,007$  мкм/(мин · мг) относительно дофа-

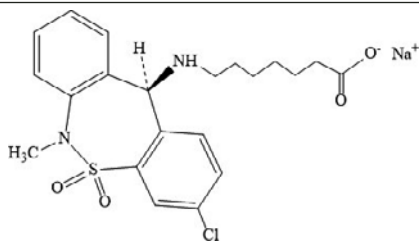
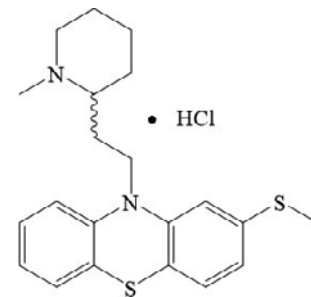
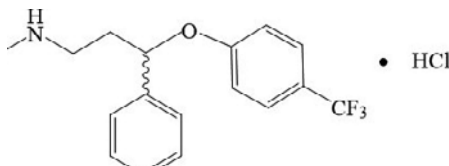
мина. Субстратом моноаминоксидазы служил тирамин (Sigma Aldrich, США).

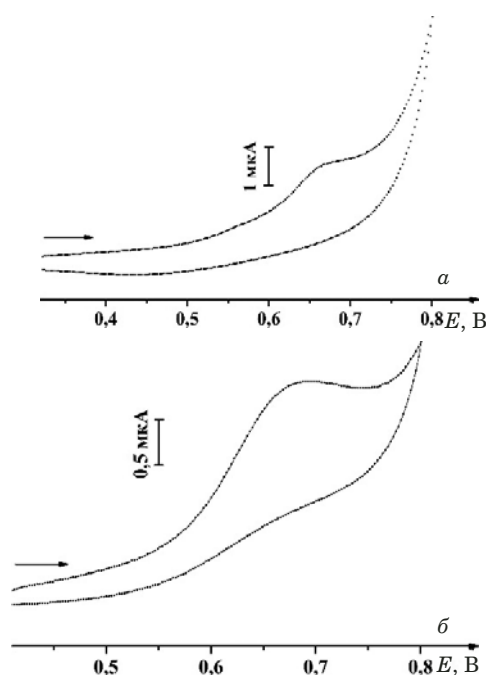
Для приготовления фосфатных буферных растворов использовали гидрофосфат натрия и дигидрофосфат натрия квалификации ч и чда (ЗАО «Лаверна», Россия), для ацетатных буферных растворов — гидроксид натрия и уксусную кислоту (хч), для боратных буферных растворов — борную кислоту, тетраборат натрия, хлороводородную кислоту и гидроксид натрия. Применяли ацетатный буферный раствор в диапазоне pH от 4,0 до 5,7, фосфатный буферный раствор — от 6,2 до 7,8 и боратный буферный раствор — от 8,0 до 11,0.

В работе использовали восстановленный оксид графена — ВГО (Sigma-Aldrich, США), наночастицы кобальта (НЧCo), полученные электрохимически [20], хитозан (хч) в растворе уксусной кислоты (хч), а также amino- и карбоксипроизводные на платформе Boltorn H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O-NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-COOH), которые были предоставлены кафедрой неорганической химии КФУ (Кутырева М. П. с сотр.). Получение дисперсий ВГО в хитозане, H<sub>2</sub>O-NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-COOH осуществляли в ультразвуковой ванне (S30H Elmasonic, Германия) с частотой 37 кГц.

**Получение биочувствительной части.** Для получения биочувствительной части биосенсора использовали гоомогенат, содержащий фермент,

**Таблица 1.** Объекты анализа

| Лекарственное вещество<br>(лекарственный препарат) | Химическое название                                                                                      | Структурная формула                                                                  |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Тианептин (Коаксил)                                | (RS)-7[(3-хлор-6, 11-дигидро-6-метилдбензол[c,f][1,2]тиазепин-11-ил)амино]гептановой кислоты S,S-диоксид |  |
| Тиоридазин (Сонопакс)                              | (±)-2-метилтио-10-[2-(1-метил-2-пиперидил)-этил]-фенотиазина гидрохлорид                                 |  |
| Флуоксетин (Флуоксетин)                            | (RS)-N-метил-3-фенил-3-[4-(трифторметил)фенокси]пропан-1-амин гидрохлорид                                |  |



**Рис. 1.** Вольтамперограммы боратного буферного раствора с pH 11, полученные с использованием печатного графитового электрода, модифицированного ВГО-хитозан/НЧСо(1), время накопления — 50 с (а) и ВГО-Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub>/НЧСо(2), время накопления — 60 с (б) ( $V = 10$  мВ/с)

Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub> в качестве матричного материала, фосфатный буферный раствор (pH 7,5) и 1 %-ный водный раствор глутарового альдегида. Методика приготовления биочувствительной части биосенсоров с учетом используемых реагентов более подробно изложена в статье [21].

**Результаты и их обсуждение.** Модификацию печатных графитовых электродов, являющихся основой разрабатываемых амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров, проводили с использованием наноструктурированных композитов (ВГО/НЧСо). Наноматериал-модификатор наносили на поверхность печатных графитовых электродов методом капельного испарения.

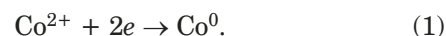
Закрепление углеродного наноматериала (ВГО) происходит за счет электростатического взаимодействия между карбоксильными группами (–COOH) ВГО и аминогруппами (–NH<sub>2</sub>) Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub>. Так как полимер Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub> обладает гиперразветвленной структурой, это позволяет за счет значительного количества аминогрупп более прочно закреплять на поверхности электрода не только модификатор, но и иммобилизованный фермент. Благодаря этому возможно использование полимера Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub> также в составе смеси для иммобилизации фермента.

Согласно литературным данным [20] электрохимический процесс получения наночастиц кобальта может быть описан уравнением:

реакция окисления:



реакция восстановления:



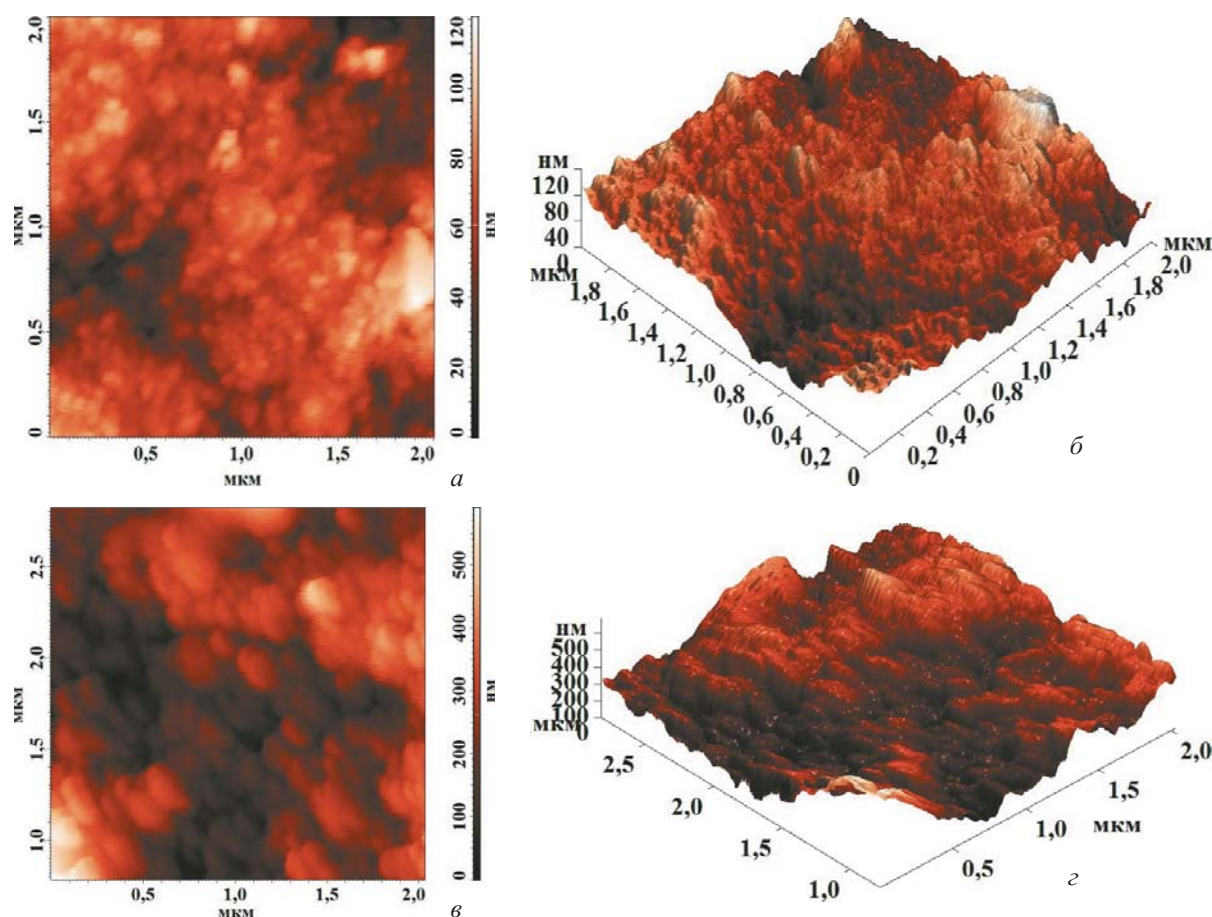
Получение НЧСо осуществляли электрохимически методом ХА при постоянном потенциале  $E = -1,0$  В (боратный буферный раствор pH 11). В ходе данной работы варьировали время накопления НЧ на поверхности электродов. В первом случае использовали дисперсию ВГО в хитозане, время накопления для получения НЧСо составляло 50 с (ВГО-хитозан/НЧСо(1)), во втором случае — дисперсию ВГО в Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub>, время накопления для получения НЧСо — 60 с (ВГО-Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub>/НЧСо(2)). Рассматриваемые НЧ обладают электрохимической активностью, поэтому в качестве первичного доказательства наличия НЧ на поверхности электрода использовали метод циклической вольтамперометрии. На вольтамперограммах на фоне боратного буферного раствора в диапазоне потенциалов 650 – 750 мВ наблюдается анодный пик от НЧ. С увеличением времени накопления сигнал от НЧСо смещается в сторону более положительных потенциалов (рис. 1).

Оценить размер НЧ можно, используя метод атомно-силовой микроскопии в режиме топографии в различных проекциях (рис. 2). Метод позволяет увидеть морфологию поверхности (шероховатость поверхности). Согласно гистограммам распределения (рис. 3) преимущественный размер НЧСо(1) составляет  $(40 \pm 2)$  нм, а НЧСо(2) —  $(78 \pm 8)$  нм. Шероховатость поверхности электрода, модифицированного НЧСо(1), составляет  $(60 \pm 5)$  нм, а НЧСо(2) —  $(268 \pm 20)$  нм.

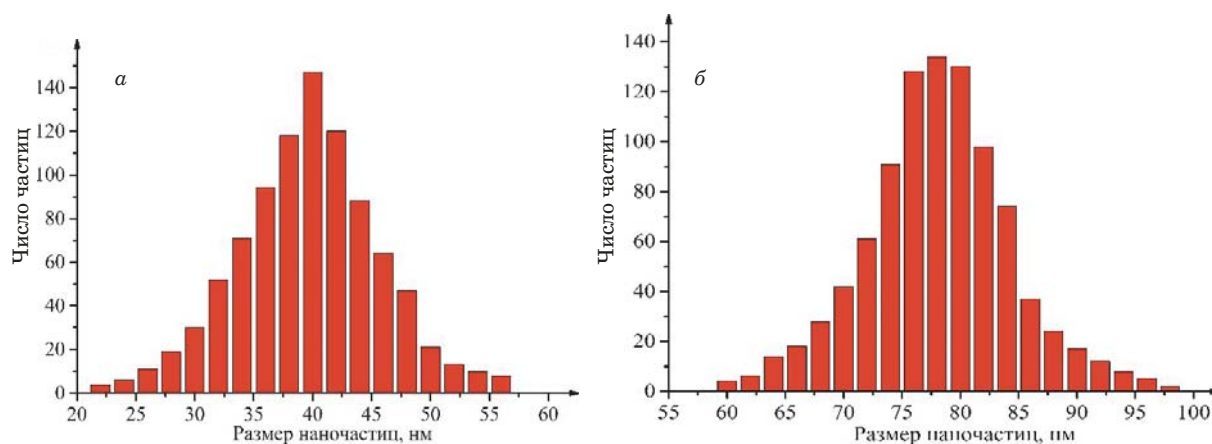
Дополнительно исследовали нанокompозиты на основе различных сочетаний ВГО/НЧСо методом СЭИ, что позволило провести их скрининг и выявить наилучшие сочетания. Согласно диаграммам Найквиста наилучшими сочетаниями являются ВГО-хитозан/НЧСо(1) и ВГО-Н<sub>2</sub>О-НН<sub>2</sub>/НЧСо(2), которые обладают наименьшими значениями сопротивления переноса электрона (рис. 4), что впоследствии использовали при разработке биосенсоров.

Варьирование количества модификатора, наносимого на поверхность электрода, позволило установить, что максимальный аналитический сигнал (ток окисления пероксида водорода) наблюдается при использовании 1 мкл дисперсии





**Рис. 2.** Изображения в режиме топографии в 2D и 3D проекциях: поверхности электродов, модифицированных НЧCo(1) (а, б), НЧCo(2) (в, г), размер —  $2,0 \times 2,0$  мкм



**Рис. 3.** Распределение по размеру: а — НЧCo(1); б — НЧCo(2)

ВГО в хитозане и  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_2$  с концентрацией 1,5 мг/мл.

После модификации на поверхность электродов наносили раствор МАО в водном растворе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_2$ .

Моноаминоксидаза относится к классу аминоксидаз [22] и катализирует реакции окислительного дезаминирования различных моноаминов, в том числе, тирамина и др. Продуктами

этой биохимической реакции дезаминирования субстратов (моноаминов) в присутствии МАО являются соответствующий альдегид, пероксид водорода и аммиак. МАО-биосенсоры основаны на сочетании биохимической реакции и соответствующей реакции электроокисления пероксида водорода [21].

Согласно литературным данным и проведенным ранее исследованиям [23, 24] электрохими-

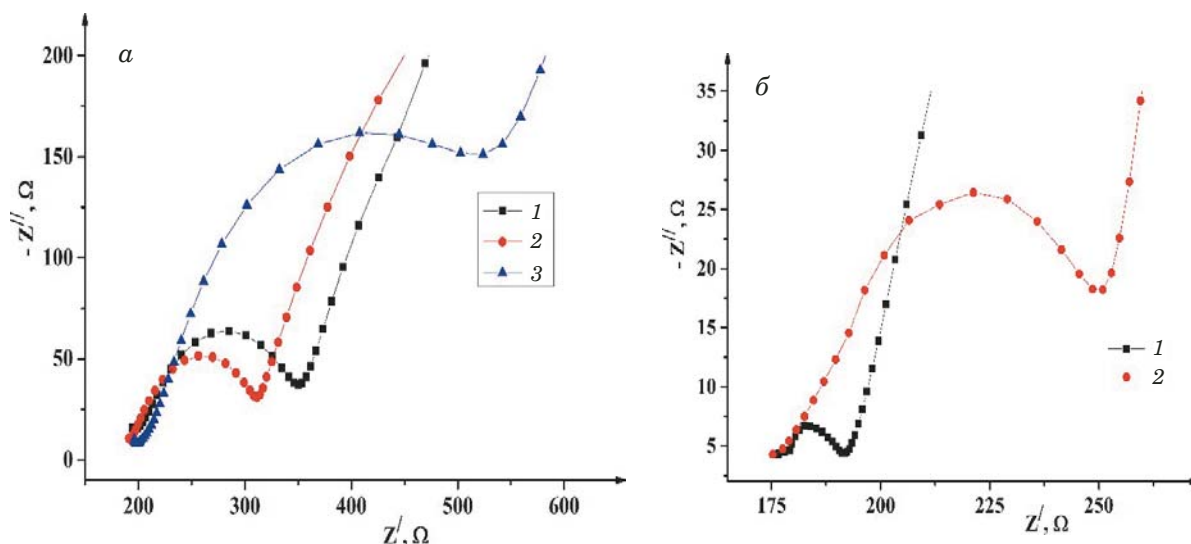
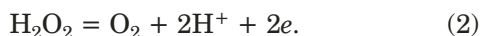


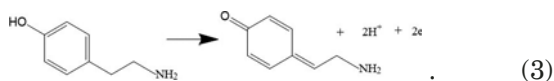
Рис. 4. Диаграммы Найквиста: 1 — ВГО-хитозан/НЧCo(2), 2 — ВГО-хитозан/НЧCo(1), 3 — ВГО-хитозан (а); 1 — ВГО-H2O-NH<sub>2</sub>/НЧCo(2), 2 — ВГО-H2O-NH<sub>2</sub> (б)

ческое окисление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> протекает по следующей схеме:



На фоне фосфатного буферного раствора (pH 7,0) на циклических вольтамперограммах наблюдается анодный пик в интервале от 0,35 до 0,45 В, что указывает на электрохимическую активность тирамина, а в области потенциалов от 0,7 до 0,75 В — пик, который можно отнести к процессу окисления пероксида водорода (рис. 5).

Электрохимическое окисление тирамина протекает по уравнению:



Этот процесс отражается на вольтамперограммах в виде необратимого пика при потенциале ~0,4 В. Наблюдающийся пик окисления связан со структурой тирамина как субстрата MAO и возможностью хинон-хиноидной перегруппировки в данных условиях.

Для изучения действия лекарственных веществ на каталитическую активность MAO использовали биосенсоры на основе немодифицированных электродов (биосенсор 1) и на основе модифицированных электродов:

биосенсор 2 — MAO-биосенсор на основе печатных графитовых электродов, модифицированных дисперсией графена в хитозане и наночастицами кобальта — ВГО-хитозан/НЧCo(1);

биосенсор 3 — MAO-биосенсор на основе печатных графитовых электродов, модифицированных дисперсией графена в H<sub>2</sub>O-NH<sub>2</sub> и наночастицами кобальта — ВГО-H<sub>2</sub>O-NH<sub>2</sub>/НЧCo(2).

*Определение лекарственных веществ MAO-биосенсорами.* В литературе описано ингибирующее действие трициклических антидепрессантов на каталитическую активность MAO [25]. Предыдущие исследования показали, что лекарственные вещества с антидепрессивным действием оказывают ингибирующее действие на каталитическую активность иммобилизованной MAO в составе биосенсоров [26 – 28]. Изучение влияния исследуемых лекарственных веществ на каталитическую активность иммобилизованной MAO (ИМАО) показало, что ток окисления пероксида водорода (аналитический сигнал) линейно зависит от их концентрации. Установлено, что присутствие лекарственных веществ приводит к уменьшению аналитического сигнала при потенциале 0,7 – 0,75 В (см. рис. 5, кривая 2), что указывает на их ингибирующее действие на каталитическую активность ИМАО.

Подбор рабочих условий функционирования биосенсора показал, что наилучший аналитический сигнал (наибольшая каталитическая активность MAO) для всех биосенсоров наблюдается при pH 7,0.

Аналитические характеристики разработанных MAO-биосенсоров представлены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что биосенсоры на основе модифицированных электродов обладают лучшими аналитическими характеристиками и имеют ряд преимуществ по сравнению с биосенсором 1 (см. табл. 2): более широкий диапазон рабочих концентраций, больший коэффициент чувствительности и улучшенный коэффициент корреляции.

В случае биосенсора 3 линейная зависимость тока окисления пероксида водорода наблюдается

в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л при более низком значении нижней границы определяемых содержаний ( $c_n$ ) по сравнению с биосенсорами 1 и 2.

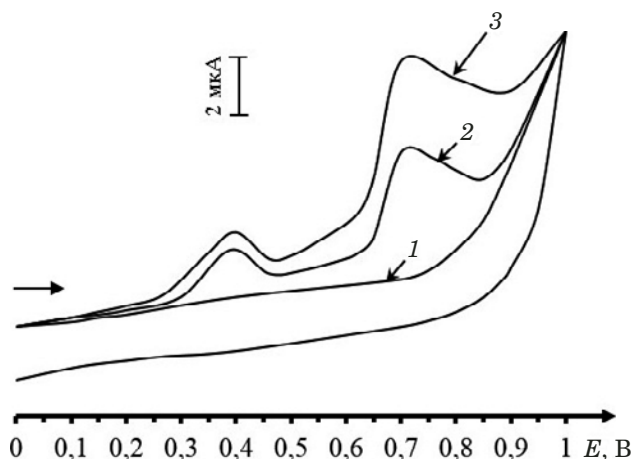
Аналитические характеристики биосенсора 3 при определении других лекарственных веществ приведены в табл. 3.

В результате модификации поверхности электродов наноккомпозитом ВГО-Н20- $\text{NH}_2/\text{HCHCo}(2)$  для MAO-биосенсора получают более четко выраженные вольтамперограммы, улучшаются коэффициент корреляции и коэффициент чувствительности.

Для оценки правильности результатов определения лекарственных веществ использовали способ «введено – найдено» (табл. 4).

Для изучения действия матричных компонентов мочи рассматривали возможность определения флуоксетина на фоне раствора, содержащего вещества, обычно входящие в состав данной биологической жидкости (креатинин, мочевиная кислота, мочевиная,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ ) в количествах, отвечающих их среднему содержанию согласно литературным данным [29, 30]. Наибольшее влияние оказывает мочевиная кислота, окисляющаяся в области 0,7 В. Для устранения ее мешающего действия использовали разбавление модельного раствора в 50 раз. Аналитические характеристики биосенсора 3 при определении флуоксетина представлены в табл. 5.

Правильность определения была оценена способом «введено – найдено». Погрешность определения не превышает 0,079 ( $S_r$ ). Полученные результаты представлены в табл. 6.



**Рис. 5.** Вольтамперограммы окисления продуктов ферментативного превращения субстрата MAO тирамина ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), полученные с использованием печатного графитового электрода, модифицированного ВГО-Н20- $\text{NH}_2/\text{HCHCo}(2)$  (биосенсор 3), в отсутствие (2) и в присутствии (3) флуоксетина ( $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л), фоновый электролит — фосфатный буферный раствор с pH 7,0 (1)

Как следует из данных табл. 6, модельный раствор урины достаточно адекватно отражает влияние сопутствующих компонентов на результаты определения флуоксетина.

Для сопоставления результатов определения лекарственных веществ применяли титриметрию как референтный метод в области концентраций  $n \cdot 10^{-4}$  моль/л, поскольку концентрация до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л входит в диапазон определяемых содержаний как метода титриметрии, так и амперометрических биосенсоров 2 и 3 (см. табл. 2, 3). Приведенные в табл. 7 данные показывают, что полученные результаты равнозначны

**Таблица 2.** Аналитические характеристики различных MAO-биосенсоров при определении флуоксетина (субстрат — тирамин, концентрация —  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Тип биосенсора | Интервал концентраций, моль/л       | Уравнение градуировочной зависимости<br>$I = (A \pm \delta) + (B \pm \delta) \cdot (-\lg C)^*$ |                  |        | $c_n$ , моль/л     |
|----------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|--------------------|
|                |                                     | $(A \pm \delta)$                                                                               | $(B \pm \delta)$ | $r$    |                    |
| Биосенсор 1    | $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8}$ | $(15 \pm 1)$                                                                                   | $(2,8 \pm 0,5)$  | 0,9824 | $9 \cdot 10^{-9}$  |
| Биосенсор 2    | $1 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-9}$ | $(40 \pm 3)$                                                                                   | $(4,2 \pm 0,3)$  | 0,9964 | $9 \cdot 10^{-10}$ |
| Биосенсор 3    | $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-9}$ | $(16 \pm 1)$                                                                                   | $(8,5 \pm 0,8)$  | 0,9971 | $7 \cdot 10^{-10}$ |

\*  $I = (I_1/I_0) \cdot 100\%$ , где  $I_1$  — величина аналитического сигнала (ток) в присутствии ингибитора,  $I_0$  — ток в отсутствие ингибитора.

**Таблица 3.** Аналитические характеристики биосенсора 3 при определении ингибиторов MAO (концентрация субстрата тирамина —  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Лекарственное вещество | Интервал концентраций, моль/л       | Уравнение градуировочной зависимости<br>$I = (A \pm \delta) + (B \pm \delta) \cdot (-\lg C)$ |                  |        | $c_n$ , моль/л     |
|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|--------------------|
|                        |                                     | $(A \pm \delta)$                                                                             | $(B \pm \delta)$ | $r$    |                    |
| Сонопакс               | $1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-9}$ | $(44 \pm 2)$                                                                                 | $(4,2 \pm 0,3)$  | 0,9913 | $8 \cdot 10^{-10}$ |
| Коаксил                | $1 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-9}$ | $(38 \pm 2)$                                                                                 | $(5,9 \pm 0,5)$  | 0,9858 | $9 \cdot 10^{-10}$ |

**Таблица 4.** Результаты определения лекарственных веществ амперометрическим биосенсором 3 ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Лекарственное вещество | Введено, мг         | Найдено, мг                   | $S_r$ |
|------------------------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Флуоксетин             | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,088 |
|                        | $6,2 \cdot 10^{-4}$ | $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,068 |
| Сонопакс               | $7,4 \cdot 10^{-5}$ | $(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,092 |
|                        | $7,4 \cdot 10^{-4}$ | $(7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 0,055 |
| Коаксил                | $8,7 \cdot 10^{-5}$ | $(9,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,087 |
|                        | $8,7 \cdot 10^{-4}$ | $(9,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ | 0,075 |

( $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ) и вклад систематической погрешности незначим ( $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ ).

*Методика определения флуоксетина в лекарственных препаратах.* Таблетку препарата растирали в ступке до однородного мелкодисперсного состояния. Добавляли небольшое количество этилового спирта (5 мл), так как соответствующие субстанции хорошо растворяются в воде и этаноле [25], и примерно 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали и центрифугировали 15 мин при скорости 7000 мин<sup>-1</sup>. Получившийся прозрачный раствор переносили в мерную колбу на 25 мл. Оставшийся осадок обрабатывали 10 мл дистиллированной воды и еще раз центрифугировали при тех же

условиях. Прозрачный раствор добавляли в ту же мерную колбу на 25 мл и доводили его объем водой до метки. Из этого раствора готовили рабочие образцы для определения флуоксетина титриметрически и с помощью МАО-биосенсора 3.

В ячейку на 2 мл с МАО-биосенсором вносили 1600 мкл фосфатного буферного раствора с pH 7,0, добавляли 200 мкл раствора лекарственного препарата соответствующей концентрации. Время инкубации — 5 мин, затем добавляли 200 мкл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора тирамина. Через 10 мин регистрировали ток окисления пероксида водорода при потенциале 0,7 – 0,75 В. Измеряли величину отклика биосенсора при этих потенциалах. Концентрацию препарата определяли по соответствующему градуировочному графику (см. табл. 2).

*Методика определения флуоксетина в моче и ее модельном растворе.* В ячейку на 2 мл с МАО-биосенсором вносили 1600 мкл разбавленной мочи (в фосфатном буферном растворе с pH 7,0), добавляли 200 мкл раствора лекарственного препарата соответствующей концентрации. Остальные условия описаны выше. Концентрацию препарата определяли по соответствующему градуировочному графику (см. табл. 5).

Таким образом, в целях создания амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров использованы нанокомпозиты на основе дисперсий ВГО в хитозане или аминопроизводных на плат-

**Таблица 5.** Аналитические характеристики МАО-биосенсора 3 при определении флуоксетина (область рабочих концентраций —  $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-9}$  моль/л;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Исследуемый раствор     | Уравнение градуировочной зависимости $I = (A \pm \delta) + (B \pm \delta) \cdot (-\lg C)$ |                  |        | $c_{\text{н}}$ , моль/л |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|-------------------------|
|                         | $(A \pm \delta)$                                                                          | $(B \pm \delta)$ | $r$    |                         |
| Урина                   | $(11 \pm 1)$                                                                              | $(9,3 \pm 0,9)$  | 0,9827 | $9 \cdot 10^{-10}$      |
| Модельный раствор урины | $(14 \pm 1)$                                                                              | $(9,0 \pm 0,9)$  | 0,9953 | $8 \cdot 10^{-10}$      |

**Таблица 6.** Результаты определения флуоксетина МАО-биосенсором 3 ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Исследуемый раствор        | Введено, моль/л     | Найдено, моль/л               | $S_r$ |
|----------------------------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Урина                      | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $(6,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,079 |
|                            | $6,2 \cdot 10^{-4}$ | $(6,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,062 |
| Модельный раствор урины    | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $(6,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,076 |
|                            | $6,2 \cdot 10^{-4}$ | $(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,068 |
| Фосфатный буферный раствор | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,065 |
|                            | $6,2 \cdot 10^{-4}$ | $(6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | 0,061 |

**Таблица 7.** Результаты определения флуоксетина (20 мг,  $C = 3,5 \cdot 10^{-2}$  мг/мл) в лекарственном препарате методом титриметрии и с помощью МАО-биосенсора 3 ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Метод определения            | $(x \pm \delta) \cdot 10^{-2}$ , мг/мл | $S_r$  | $t$   |       | $F$   |       |
|------------------------------|----------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                              |                                        |        | табл. | расч. | табл. | расч. |
| Кислотно-основное титрование | $3,20 \pm 0,01$                        | 0,0034 | 2,78  | 1,87  | 6,39  | 3,68  |
| МАО-биосенсор 3              | $3,3 \pm 0,1$                          | 0,0332 |       |       |       |       |



форме полиэфирополиола H<sub>2</sub>O–NH<sub>2</sub> и наночастиц кобальта для модификации печатных графитовых электродов. Получение НЧСо осуществляли электрохимически в режиме хроноамперометрии при разном времени накопления. Наличие НЧСо на поверхности электродов доказано методом АСМ, при этом размеры НЧСо составляют  $(40 \pm 2)$  и  $(78 \pm 8)$  нм в зависимости от времени их электрохимического накопления на поверхности электродов. Для определения лекарственных веществ в препаратах предложены два новых типа MAO-биосенсоров, среди которых лучшими аналитическими характеристиками при определении лекарственных веществ тианептина, тиоридазина и флуоксетина обладал биосенсор на основе ВГО–H<sub>2</sub>O–NH<sub>2</sub>/НЧСо. Показаны аналитические возможности предлагаемых биосенсоров для контроля содержания лекарственных веществ в биологических жидкостях (урине) до уровня  $(8 - 9) \cdot 10^{-10}$  моль/л.

## ЛИТЕРАТУРА

- Kokkinos C., Economou A., Prodromidis M. I. Electrochemical immunosensors: Critical survey of different architectures and transduction strategies / *Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 79. P. 88 – 105.
- Li F., Li Y., Feng J., et al. Ultrasensitive amperometric immunosensor for PSA detection based on Cu<sub>2</sub>O@CeO<sub>2</sub>-Au nanocomposites as integrated triple signal amplification strategy / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 87. P. 630 – 637.
- Çeviketal E., Bahar Ö., Şenel M., et al. Construction of novel electrochemical immunosensor for detection of prostate specific antigen using ferrocene-PAMAM dendrimers / *Biosens. Bioelectron.* 2016. Vol. 86. P. 1074 – 1079.
- De Jesus D. S., Couto C. M. C. M., Araujo A. N., et al. Amperometric biosensor based on monoamine oxidase (MAO) immobilized in sol/gel film for benzydamine determination in pharmaceuticals / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003. Vol. 33. N 5. P. 983 – 990.
- Sharma S., Raghav R., O'Kennedy R., et al. Advances in ovarian cancer diagnosis: A journey from immunoassays to immunosensors / *Enzyme Microb. Technol.* 2016. Vol. 89. P. 15 – 30.
- Lin C.-H., Wu C.-C., Kuo Y.-F. A high sensitive impedimetric salbutamol immunosensor based on the gold nanostructure-deposited screen-printed carbon electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 768. P. 27 – 33.
- Feng J., Li Y., Li M., et al. A novel sandwich-type electrochemical immunosensor for PSA detection based on PtCu bimetallic hybrid (2D/2D) rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 91. P. 441 – 448.
- Zhu Q., Liu H., Zhang J., et al. Ultrasensitive QDs based electrochemiluminescent immunosensor for detecting ractopamine using AuNPs and Au nanoparticles@PDDA-graphene as amplifier / *Sens. Actuators B.* 2017. Vol. 243. P. 121 – 129.
- Zhang X., Ding S.-N. Sandwich-structured electrogenerated chemiluminescence immunosensor based on dual-stabilizers-capped CdTe quantum dots as signal probes and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au nanocomposites as magnetic separable carriers / *Sens. Actuators B.* 2017. Vol. 240. P. 1123 – 1133.
- Roushani M., Valipour A. Using electrochemical oxidation of Rutin in modeling a novel and sensitive immunosensor based on Pt nanoparticle and graphene-ionic liquid-chitosan nanocomposite to detect human chorionic gonadotropin / *Sens. Actuators B.* 2016. Vol. 222. P. 1103 – 1111.
- Wang Y., Fan D., Wu D., et al. Simple synthesis of silver nanoparticles functionalized cuprous oxide nanowires nanocomposites and its application in electrochemical immunosensor / *Sens. Actuators B.* 2016. Vol. 236. P. 241 – 248.
- Wang S., Lu L., Yang M., et al. A novel cobalt hexacyanoferrate nanocomposite on CNT scaffold by seed medium and application for biosensor / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 651. P. 220 – 226.
- Lee H. U., Park C., Kim S. W. Immobilization of glucose oxidase onto cobalt based on silica core/shell nanoparticles as carrier / *Process Biochem.* 2012. Vol. 47. P. 1282 – 1286.
- Shahrokhian S., Ghalkhani M., Adeli M., et al. Multi-walled carbon nanotubes with immobilised cobalt nanoparticle for modification of glassy carbon electrode: Application to sensitive voltammetric determination of thioridazine / *Biosens. Bioelectron.* 2009. Vol. 24. P. 3235 – 3241.
- Li T., Yang M., Li H. Label-free electrochemical detection of cancer marker based on graphene-cobalt hexacyanoferrate nanocomposite / *J. Electroanal. Chem.* 2011. Vol. 655. P. 50 – 55.
- Bollella P., Fusco G., Tortolini C., et al. Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 89. P. 152 – 166.
- Pinto T. da S., Alves L. A., Cardozo G. de A., et al. Layer-by-layer self-assembly for carbon dots/chitosan-based multilayer: Morphology, thickness and molecular interactions / *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 186. P. 81 – 89.
- Wang N., Pandit S., Ye L., et al. Efficient surface modification of carbon nanotubes for fabricating high performance CNT based hybrid nanostructures / *Carbon.* 2017. Vol. 111. P. 402 – 410.
- Wisitsoraat A., Mensing J. Ph., Karuwan C., et al. Printed organo-functionalized graphene for biosensing applications / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 87. P. 7 – 17.
- Benchettara A., Benchettara A. Electrochemical sensor based on nanoparticles of cobalt oxides for determination of glucose / *Mater. Today: Proc.* 2015. Vol. 2. P. 4212 – 4216.
- Медянцева Э. П., Брусницын Д. В., Варламова Р. М. и др. Амперометрические моноаминоксидазные биосенсоры на основе графитовых электродов и оксида графена как модификатора поверхности для определения некоторых антидепрессантов / *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18. № 4. С. 442 – 450.
- Горкин В. З. Аминоксидазы и их значение в медицине. — М.: Медицина, 1981. — 336 с.
- Кулис Ю. Ю. Аналитические системы на основе иммобилизованных ферментов. — Вильнюс: Моклас, 1981. — 200 с.
- Брусницын Д. В., Медянцева Э. П., Варламова Р. М. и др. Амперометрическое определение антидепрессантов моноаминоксидазными биосенсорами на основе углеродных нанотрубок и наночастиц серебра как химических модификаторов / *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* 2014. Т. 156. Кн. 2. С. 37 – 50.
- Машковский М. Д. Лекарственные средства. — М.: Новая Волна, 2017. — 1216 с.
- Медянцева Э. П., Брусницын Д. В., Варламова Р. М. и др. Возможности амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров на основе модифицированных многостенными углеродными нанотрубками графитовых печатных электродов для определения некоторых антидепрессантов / *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 5. С. 470 – 475.
- Медянцева Э. П., Брусницын Д. В., Варламова Р. М. и др. Влияние наноструктурированных материалов как модификаторов поверхности электродов на аналитические возможности амперометрических биосенсоров / *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 87. № 1. С. 45 – 54.
- Брусницын Д. В., Медянцева Э. П., Варламова Р. М. и др. Углеродные наноматериалы как модификаторы поверхности электродов при разработке амперометрических моноаминоксидазных биосенсоров / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. Т. 81. № 6. С. 21 – 27.
- Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Романова Е. И. и др. Совместное вольтамперометрическое определение дофамина и мочевины на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистамина с наночастицами золота / *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84. № 2. С. 222 – 228.

30. Данилова Л. А. Анализы крови и мочи. — СПб.: Салит-Медкнига, 2003. — 128 с.

## REFERENCES

- Kokkinos C., Economou A., Prodromidis M. I. Electrochemical immunosensors: Critical survey of different architectures and transduction strategies / *Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 79. P. 88 – 105.
- Li F., Li Y., Feng J., et al. Ultrasensitive amperometric immunosensor for PSA detection based on  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CeO}_2$ -Au nanocomposites as integrated triple signal amplification strategy / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 87. P. 630 – 637.
- Çeviketal E., Bahar Ö., Şenel M., et al. Construction of novel electrochemical immunosensor for detection of prostate specific antigen using ferrocene-PAMAM dendrimers / *Biosens. Bioelectron.* 2016. Vol. 86. P. 1074 – 1079.
- De Jesus D. S., Couto C. M. C. M., Araujo A. N., et al. Amperometric biosensor based on monoamine oxidase (MAO) immobilized in sol/gel film for benzydamine determination in pharmaceuticals / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003. Vol. 33. N 5. P. 983 – 990.
- Sharma S., Raghav R., O'Kennedy R., et al. Advances in ovarian cancer diagnosis: A journey from immunoassays to immunosensors / *Enzyme Microb. Technol.* 2016. Vol. 89. P. 15 – 30.
- Lin C.-H., Wu C.-C., Kuo Y.-F. A high sensitive impedimetric salbutamol immunosensor based on the gold nanostructure-deposited screen-printed carbon electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 768. P. 27 – 33.
- Feng J., Li Y., Li M., et al. A novel sandwich-type electrochemical immunosensor for PSA detection based on PtCu bimetallic hybrid (2D/2D) rGO/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 91. P. 441 – 448.
- Zhu Q., Liu H., Zhang J., et al. Ultrasensitive QDs based electrochemiluminescent immunosensor for detecting ractopamine using AuNPs and Au nanoparticles@PDDA-graphene as amplifier / *Sens. Actuators B.* 2017. Vol. 243. P. 121 – 129.
- Zhang X., Ding S.-N. Sandwich-structured electrogenerated chemiluminescence immunosensor based on dual-stabilizers-capped CdTe quantum dots as signal probes and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au nanocomposites as magnetic separable carriers / *Sens. Actuators B.* 2017. Vol. 240. P. 1123 – 1133.
- Roushani M., Valipour A. Using electrochemical oxidation of Rutin in modeling a novel and sensitive immunosensor based on Pt nanoparticle and graphene-ionic liquid-chitosan nanocomposite to detect human chorionic gonadotropin / *Sens. Actuators B.* 2016. Vol. 222. P. 1103 – 1111.
- Wang Y., Fan D., Wu D., et al. Simple synthesis of silver nanoparticles functionalized cuprous oxide nanowires nanocomposites and its application in electrochemical immunosensor / *Sens. Actuators B.* 2016. Vol. 236. P. 241 – 248.
- Wang S., Lu L., Yang M., et al. A novel cobalt hexacyanoferrate nanocomposite on CNT scaffold by seed medium and application for biosensor / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 651. P. 220 – 226.
- Lee H. U., Park C., Kim S. W. Immobilization of glucose oxidase onto cobalt based on silica core/shell nanoparticles as carrier / *Process Biochem.* 2012. Vol. 47. P. 1282 – 1286.
- Shahrokhian S., Ghalkhani M., Adeli M., et al. Multi-walled carbon nanotubes with immobilised cobalt nanoparticle for modification of glassy carbon electrode: Application to sensitive voltammetric determination of thioridazine / *Biosens. Bioelectron.* 2009. Vol. 24. P. 3235 – 3241.
- Li T., Yang M., Li H. Label-free electrochemical detection of cancer marker based on graphene-cobalt hexacyanoferrate nanocomposite / *J. Electroanal. Chem.* 2011. Vol. 655. P. 50 – 55.
- Bollella P., Fusco G., Tortolini C., et al. Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 89. P. 152 – 166.
- Pinto T. da S., Alves L. A., Cardozo G. de A., et al. Layer-by-layer self-assembly for carbon dots/chitosan-based multilayer: Morphology, thickness and molecular interactions / *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 186. P. 81 – 89.
- Wang N., Pandit S., Ye L., et al. Efficient surface modification of carbon nanotubes for fabricating high performance CNT based hybrid nanostructures / *Carbon.* 2017. Vol. 111. P. 402 – 410.
- Wisitsoraat A., Mensing J. Ph., Karuwan C., et al. Printed organo-functionalized graphene for biosensing applications / *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 87. P. 7 – 17.
- Benchettara A., Benchettara A. Electrochemical sensor based on nanoparticles of cobalt oxides for determination of glucose / *Mater. Today: Proc.* 2015. Vol. 2. P. 4212 – 4216.
- Medyantseva É. P., Brusnitsyn D. V., Varlamova R. M., et al. Monoamine oxidase amperometric biosensor based on graphite electrodes and graphene oxide as a surface modifier for the determination of some antidepressants / *Analitika Kontrol'.* 2014. Vol. 18. N 4. P. 442 – 450 [in Russian].
- Gorkin V. Z. Aminoksidazes and their importance in medicine. — Moscow: Meditsina, 1981. — 336 p. [in Russian].
- Kulis Yu. Yu. Analytical systems based on immobilized enzymes. — Vilnius: Mokslas, 1981. — 200 p. [in Russian].
- Brusnitsyn D. V., Medyantseva É. P., Varlamova R. M., et al. Amperometric determination of antidepressants using monoaminooxidase amperometric biosensors based screen-printed electrodes with multi-walled carbon nanotubes and nanoparticles of silver / *Uch. Zap. Kazan. Univ. Ser. Estestv. Nauki.* 2014. Vol. 156. Book 2. P. 37 – 50 [in Russian].
- Mashkovskii M. D. Drug substance. — Moscow: Novaya Volna, 2017. — 1216 p. [in Russian].
- Medyantseva E. P., Brusnitsyn D. V., Varlamova R. M., et al. Capabilities of amperometric monoamine oxidase biosensors based on screen-printed graphite electrodes modified with multiwall carbon nanotubes in the determination of some antidepressants / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 5. P. 535 – 539.
- Medyantseva E. P., Brusnitsyn D. V., Varlamova R. M., et al. Effect of nanostructured materials as electrode surface modifiers on the analytical capacity of amperometric biosensors / *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. Vol. 88. N 1. P. 40 – 49.
- Brusnitsyn D. V., Medyantseva E. P., Varlamova R. M., et al. Carbon nanomaterials as electrode surface modifiers in development of amperometric monoamine oxidase biosensors / *Inorg. Mater.* 2016. Vol. 52. N 14. P. 1413 – 1419.
- Shaidarova L. G., Chelnokova I. A., Romanova E. I., et al. Joint voltammetric determination of dopamine and uric acid / *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. Vol. 84. N 2. P. 218 – 224.
- Danilova L. A. Blood and urine tests. — St. Petersburg: Salit-Medkniга, 2003. — 128 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-15-19

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ НА КЛИНОПТИЛОЛИТАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

© Татьяна Георгиевна Кузьмина, Валентина Алексеевна Никашина,  
Татьяна Владимировна Ромашова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия;  
e-mail: kuzminatg@inbox.ru

*Статья поступила 13 февраля 2018 г.*

Детально исследована кинетика процессов сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  из Москворецкой питьевой воды на клиноптилолитовых туфах (КЛПТ) различных месторождений: Хонгуруу (Якутия), Холинское (Забайкалье) и Белый Пласт (Болгария). Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для определения химического состава КЛПТ из малой навески пробы (0,05 – 0,1 г). Излучатели готовили путем прессования в таблетки диаметром 10 мм исходного материала с добавлением полистирола в качестве связующего вещества в массовом соотношении 5:1. Для градуировки использовали стандартные образцы состава (СОС) горных пород, близких по своему химическому составу к КЛПТ. С использованием классической эмпирической модели  $\alpha$ -коррекции получены уравнения для расчета содержания макрокомпонентов пробы в «насыщенных» слоях. Получены поправочные уравнения для расчета содержания стронция в «промежуточных» слоях для КЛПТ различных месторождений. Показано, что поправочное уравнение может быть единым для всех использованных в данном эксперименте КЛПТ. Установлено, что кинетика сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТ включает в себя три стадии: внутридиффузионный процесс, описываемый коэффициентом внутренней диффузии; замедление процесса сорбции, описываемое соответствующим кинетическим коэффициентом; вторичное увеличение сорбции  $\text{Sr}^{2+}$ , которое заканчивается после достижения равновесия. Результаты могут быть использованы для построения математической модели, описывающей динамику ионообменного процесса на КЛПТ в  $\text{NH}_4$ -форме из разбавленных растворов.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ; «промежуточные» слои; кинетика сорбции стронция; клиноптилолитовые туфы.

## X-RAY ANALYSIS IN THE STUDY OF SORPTION PROCESSES ON CLINOPTILOLITES USED AS GEOCHEMICAL BARRIERS

© Tat'yana G. Kuzmina, Valentina A. Nikashina, Tat'yana V. Romashova

V. I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;  
e-mail: kuzminatg@inbox.ru

*Submitted February 13, 2018.*

Kinetics of  $\text{Sr}^{2+}$  sorption from potable water on clinoptilolite tuffs (CLPT) of different deposits (Honguruu (Yakutia), Holinskoe (Transbaikalia) and white Plast (Bulgaria)) is studied in detail. A technique of X-ray fluorescence analysis (XRF) is developed to determine the chemical composition of CLPT from a small sample (0.05 – 0.1 g). The emitters are prepared by pressing 10-mm tablets from the initial material added with polystyrene as a binder in a weight ratio 5:1. Reference standards (reference standards of composition) of rocks close in chemical composition to the CLPT are used for calibration. Using the empirical model of  $\alpha$ -correction, the equations are derived to calculate the content of macro components of the sample in the “saturated” layers. To calculate the strontium content in the “intermediate” layers for the CLPT from different deposits the correction equations are derived. It is shown that the correction equation can be the same for all the CLPT used in the experiment. Kinetics of  $\text{Sr}^{2+}$  sorption on CLPT consists of 3 stages: (a) the intra-diffusion process, described by the coefficient of internal diffusion, (b) deceleration of the sorption process, described by the corresponding kinetic coefficient, and c) secondary increase in  $\text{Sr}^{2+}$  sorption which terminates when the equilibrium is reached. The results can be used to develop a mathematical model describing the dynamics of the ion-exchange process on CLPT in  $\text{NH}_4$  form from dilute solutions.

**Keywords:** XRF analysis; “intermediate” layers;  $\text{Sr}^{2+}$  sorption kinetics; clinoptilolite tuffs



Неблагоприятные экологические ситуации в различных регионах России, обусловленные техногенными причинами, могут привести к превышению предельно допустимых концентраций токсичных элементов, в том числе, радионуклидов, в природной питьевой воде. Одним из путей предотвращения загрязнения почв токсичными элементами в хозяйственном землепользовании является создание вокруг загрязненных мест геохимических барьеров на основе природных сорбентов, селективно сорбирующих вещества-загрязнители.

Перспективным сорбентом для этой цели является КЛПТ [1], который способен селективно сорбировать и прочно удерживать радионуклиды (стронций, цезий) и ионы некоторых тяжелых металлов. Это доступное и имеющее невысокую стоимость сырье. Клиноптилолит — основной минерал (60 – 80 %), входящий в состав КЛПТ и обладающий трехмерной каркасной структурой, особенностью которой является наличие в системе регулярных полостей и каналов, что и определяет его адсорбционные и ионообменные свойства.

Для грамотной эксплуатации геохимических барьеров, которые являются крупномасштабными сооружениями, необходимы предварительный расчет и математическое моделирование имеющих место сорбционных процессов, что, в свою очередь, требует детального исследования равновесных и кинетических свойств используемых сорбентов.

Методом «тонкого слоя» [2] мы изучили кинетику сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  из Москворецкой питьевой воды на КЛПТ различных месторождений: Хонгуруу (Якутия), Холинское (Забайкалье) и Белый Пласт (Болгария). Условием реализации метода является использование малых навесок сорбента и больших объемов раствора для обеспечения постоянной концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  в растворах.

Экспериментальные данные по химическому макросоставу используемых сорбентов и содержанию в них стронция были получены методом РФА с помощью рентгеновского спектрометра AXIOS Advanced (PANalytical B. V., Нидерланды), который обеспечивает возможность определения элементов от Na до U в диапазоне содержаний  $10^{-4}$  – 100 %. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 3 кВт и сканирующим каналом с кристаллами-анализаторами PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200 и LIF-220. Детектирующее устройство состоит из проточного и отпаянного пропорциональных счетчиков и сцинтилляционного детектора. Анализ проводили с использованием  $K\alpha$ -линий определяемых элементов.

Для расчета содержания определяемого элемента  $i$  в пробе использован метод  $\alpha$ -коррекции, предлагаемый пакетом программ “Super Q” спектрометра. В основе метода лежит регрессионное уравнение, позволяющее учитывать влияние матричного состава пробы на результаты определения:

$$C_i = (D_i + E_i R_i) \left( 1 + \sum \alpha_{ij} R_j \right), \quad (1)$$

где  $C_i$  и  $R_i$  — концентрация и измеренная интенсивность аналитической линии определяемого элемента соответственно,  $R_j$  — интенсивность линии «мешающего» элемента  $j$  в пробе,  $D_i$ ,  $E_i$  и  $\alpha_{ij}$  — эмпирические коэффициенты, определяемые с помощью стандартных образцов состава (СОС).

Специально для тех задач, которые были поставлены в данной работе, разработана методика рентгенофлуоресцентного определения макрокомпонентов и Sr в КЛПТ из небольших навесок пробы (от 0,05 до 0,1 г) с использованием СОС горных пород, близких по своему химическому составу к КЛПТ. Для расширения диапазона определяемых содержаний Sr были также использованы образцы, полученные путем добавления оксидов стронция в природные СОС.

Пробы, используемые для построения градуировочной характеристики, готовили путем прессования в таблетки диаметром 10 мм навески исходного материала массой 0,1 г с добавлением 0,02 г полистирола в качестве связующего вещества (соотношение 5:1). Относительные стандартные отклонения, характеризующие погрешность пробоподготовки, для макроэлементов составили от 2 до 10 %, для Sr — 7 %.

Рассчитали поверхностную плотность ( $P_s$ ) используемых излучателей и проверили ее соответствие критерию «насыщенного» слоя как для макрокомпонентов, так и для Sr. Использовали формулу для  $P_s$  в 1 %-ном приближении [3]:

$$P_s > 4,62 / (\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi), \quad (2)$$

где  $\mu_{m1}$ ,  $\mu_{mi}$  — массовые коэффициенты ослабления первичного ( $\lambda_1$ ) и флуоресцентного излучения ( $\lambda_i$ ),  $\varphi$  и  $\psi$  — углы падения первичного излучения на образец и отбора флуоресцентного излучения соответственно, для используемого спектрометра их значения равны  $45^\circ$ .

Учитывая, что масса излучателя, используемого при градуировке, равна 0,12 г, а радиус — 0,5 см, получаем:

$$\mu_{m1} + \mu_{mi} > 21,42 \text{ см}^2/\text{г}. \quad (3)$$

Были рассчитаны средние значения коэффициентов ослабления  $\mu_{mi}$  для аналитических линий Fe  $K\alpha$  (наиболее коротковолновая для мак-



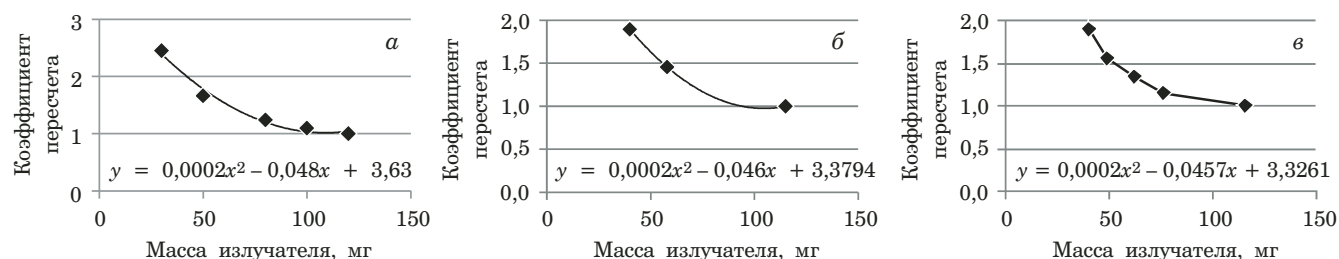


Рис. 1. Зависимость коэффициента  $K$  от массы излучателя для КЛПТ различных месторождений: а — Хонгуруу; б — Белый Пласт; в — Холинское

роэлементов) и  $Sr\ K\alpha$  для излучателей, изготовленных из сорбентов данного типа. Значение  $\mu_{mi}$  для линии  $Fe\ K\alpha$  в среднем составило  $63\text{ см}^2/\text{г}$ . Очевидно, что даже без учета поглощения первичного излучения ( $\mu_{m1}$ ) этот слой для  $FeK\alpha$ , а соответственно, и для  $K\alpha$ -серий  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $Ka$ ,  $Ca$ ,  $Ti$ ,  $Mn$  является «насыщенным».

Среднее значение коэффициента ослабления для линии  $Sr\ K\alpha$  в КЛПТ ( $\mu_{mi}$ ) составило  $5,1\text{ см}^2/\text{г}$ . Что касается коэффициента поглощения первичного излучения, падающего на пробу, то с учетом того, что в изучаемых сорбентах нет значительных количеств тех элементов, длины волн краев поглощения которых короче края поглощения  $K\alpha$ -серии стронция, массовый коэффициент поглощения первичного излучения ( $\mu_{m1}$ ) в первом приближении можно представить в виде функции массового коэффициента поглощения вторичного излучения ( $\mu_{mi}$ ) [3]:

$$\mu_{m1} = (\lambda_1/\lambda_i)^3 \mu_{mi}, \quad (4)$$

где  $\lambda_1$  — в монохроматическом приближении эффективная длина волны первичного излучения. Так как  $\lambda_1 < \lambda_i$ , то, соответственно, и  $\mu_{m1} < \mu_{mi}$ . Следовательно, для  $Sr\ K\alpha$  данный излучатель представляет собой «ненасыщенный» или промежуточный слой.

Поскольку пробы, используемые при построении градуировочной характеристики для определения стронция, имели макрокомпонентный состав, близкий к используемым сорбентам, это обеспечивало в среднем одинаковые коэффициенты поглощения  $Sr\ K\alpha$ -линий. Было получено градуировочное уравнение с погрешностью, определяемой относительным стандартным отклонением 5 %.

В силу специфики эксперимента (метод «тонкого слоя») образцы сорбентов, передаваемые на анализ, иногда представляли собой навески менее 0,1 г (0,05 – 0,1 г), т.е. излучатели были меньше проб, используемых для градуировки. Поверхностная плотность излучателей диаметром 1 см и массой 0,06 г (0,05 г пробы + 0,01 г полистирола) составила  $0,0764\text{ г}/\text{см}^2$ . Расчеты

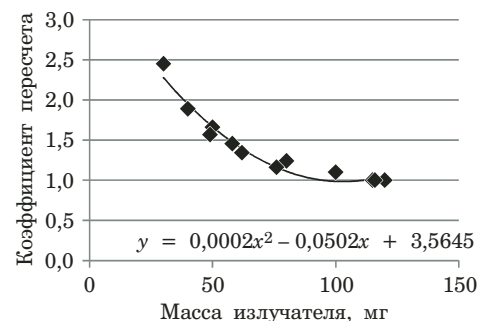


Рис. 2. Общий график зависимости коэффициента  $K$  от массы излучателя для различных КЛПТ

показали, что и при таком значении  $P_s$  слой для макрокомпонентов также остается «насыщенным».

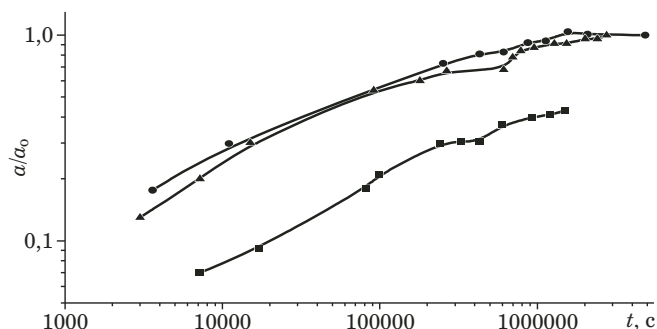
Стронций определяли в «промежуточных» слоях. Для того, чтобы учесть различие в поверхностной плотности анализируемых образцов и образцов сравнения, были получены поправочные уравнения для расчета содержания стронция в пробах массой менее 100 мг. Для этого из образцов КЛПТ различных месторождений с известным содержанием  $Sr$  (Хонгуруу — 1,15 %, Холинское — 3,2 %, Белый Пласт — 2,9 %) были изготовлены излучатели массами (проба + полистирол) 0,03, 0,05, 0,08, 0,1 и 0,12 г.

Построили графики зависимости коэффициента пересчета ( $K$ ) содержания  $Sr$  от массы излучателя:  $K = C_0/C_m$ , где  $C_0$ ,  $C_m$  — концентрации, полученные для образцов массой 0,12 г и массой  $m$  (рис. 1).

На рис. 2 показан единый для разных КЛПТ график зависимости коэффициента пересчета. Видно, что все точки хорошо аппроксимируются одним уравнением второго порядка.

В табл. 1 представлены относительные стандартные отклонения, характеризующие погрешность пересчета содержания стронция как по индивидуальным уравнениям для образцов КЛПТ различных месторождений, так и по единому уравнению для всех образцов.

Для детального исследования процесса кинетики сорбции  $Sr^{2+}$  из питьевой воды с повышен-



**Рис. 3.** Зависимости сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{NH}_4$ -форме КЛПТ различных месторождений из питьевой воды от времени: Хонгуруу (■); Белый Пласт (▲); Холинское (◆)

ным содержанием стронция (3 мг/л) использовали  $\text{NH}_4$ -форму КЛПТ указанных месторождений как наиболее подходящую для естественных условий.

В табл. 2 представлены характеристики и химический состав аммонийной формы данных КЛПТ.

Эксперименты были выполнены с использованием колонки диаметром 5 см и высотой 10 см, разделенной на две секции сеткой. Воду подавали в колонку снизу вверх. Скорость фильтрации составляла 1500 – 1800 мл/мин (~1,5 см/с). Сорбент (1,5 г в секции) находился во взвешенном состоянии, что обеспечивало постоянство концентрации ионов на поверхности зерен КЛПТ. Фильтрацию воды периодически прекращали на короткое время (3 – 5 мин) для того, чтобы взять аликвоту сорбента для анализа. Отобранные аликвоты промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и готовили излучатели для РФА. Для расчета содержания Sr в образцах массой менее 0,1 г использовали индивидуальные

коэффициенты пересчета для каждого вида КЛПТ.

На рис. 3 приведены зависимости сорбции стронция из питьевой воды на аммонийной форме КЛПТ различных месторождений от времени ( $a/a_0$  — относительное содержание  $\text{Sr}^{2+}$  в сорбенте, где  $a$  и  $a_0$  — текущее и равновесное содержания стронция, мг/г).

Из рис. 3 видно, что начальная стадия кинетической зависимости  $\text{Sr}^{2+}$  (от начала эксперимента до  $t = (5 - 6) \cdot 10^4$  с) описывается законом внутридиффузионной кинетики для всех трех сорбентов. Коэффициенты внутренней диффузии  $\text{Sr}^{2+}$  на данных сорбентах ( $D\text{Sr}^{2+}$ ) были рассчитаны путем сопоставления экспериментальной и теоретической кинетических зависимостей [4].

Далее во временном интервале от  $7 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$  с происходит замедление ионообменных процессов (вторая стадия), а затем вновь наблюдается увеличение сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  (третья стадия). Эти стадии прослеживаются в экспериментах для всех изучаемых КЛПТ (менее выражены для КЛПТ Холинского месторождения из-за сравнительно низкого размера кристаллита — 25 нм).

Таким образом, данные, полученные с помощью разработанной методики РФА, позволили выявить некоторые особенности кинетики сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на клиноптилолитах, что, в свою очередь, способствует более глубокому их пониманию. Результаты являются исходными для построения математической модели, описывающей динамику ионообменного процесса на КЛПТ в  $\text{NH}_4$ -форме из разбавленных растворов. А это, в свою очередь, позволит создать соответствующую программу и на ее основе рассчитать время защитного действия геохимического барьера в зависимости от различных условий.

**Таблица 1.** Погрешности пересчета содержания стронция для образцов КЛПТ

| Месторождение КЛПТ | $s_r$ , %                    |                      |
|--------------------|------------------------------|----------------------|
|                    | По индивидуальному уравнению | По единому уравнению |
| Хонгуруу           | 4,8                          | 7,4                  |
| Холинское          | 2,0                          | 6,4                  |
| Белый пласт        | 0,4                          | 2,4                  |

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Park J., Lee S., Lee C.** Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite / J. Hazard. Mater. 2002. Vol. 95. P. 65 – 79.
2. **Boyd G. E., Adomson A. W., Meyers L. S.** Ion exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites / J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 67. P. 2836 – 2848.

**Таблица 2.** Характеристики и химический состав клиноптилолитсодержащих туфов в аммонийной форме

| Месторождение | Содержание клиноптилолита, % | Крупность зерна, мм | Размер кристаллита, нм | Содержание, % масс. |                |                         |                         |       |       |      |                      |                       |                        |       |        |
|---------------|------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------|--------|
|               |                              |                     |                        | $\text{SiO}_2$      | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | MnO   | MgO   | CaO  | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | Sr    | п.п.п. |
| Хонгуруу      | 80                           | 0,6 + 0,30          | 50                     | 73,9                | 0,16           | 10,82                   | 0,86                    | 0,022 | 0,31  | 0,19 | 0,73                 | 0,27                  | 0,037                  | 0,004 | 12,48  |
| Белый Пласт   | 82                           | 0,5 + 0,25          | 33                     | 70,81               | 0,27           | 10,47                   | 0,15                    | 0,13  | <0,01 | 0,01 | 0,64                 | 0,83                  | 0,042                  | 0,005 | 16,64  |
| Холинское     | 60                           | 0,5 + 0,25          | 25                     | 69,18               | 0,33           | 12,16                   | 0,59                    | 0,09  | 0,29  | 0,27 | 1,57                 | 2,93                  | 0,045                  | 0,01  | 12,5   |

3. **Лосев Н. Ф.** Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
4. **Никашина В. А., Галкина Н. К., Сенявин М. М.** Расчет сорбции ионов металлов ионообменными фильтрами. — М.: Изд-во ВИНТИ, деп. № 3668-77. — 44 с.

## REFERENCES

1. **Park J., Lee S., Lee C.** Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite / J. Hazard. Mater. 2002. Vol. 95. P. 65 – 79.
2. **Boyd G. E., Adomson A. W., Meyers L. S.** Ion exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites / J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 67. P. 2836 – 2848.
3. **Losev N. F.** Quantitative X-Ray Fluorescence analysis. — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
4. **Nikashina V. A., Galkina N. K., Senyavin M. M.** Calculation of metal ions sorption by ion-exchange filters. — Moscow: Izd. VINITI, dep. N 3668-77. — 44 p. [in Russian].

## Обмен опытом

## Exchange of experience

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-20-24

**ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АЛЬФА-VRA-30 ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ**

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

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия;  
e-mail: margaret@ineos.ac.ru, vanta@inbox.ru

*Статья поступила 15 февраля 2018 г.*

В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения металлов в составе новых металлоорганических соединений (МОС) и полимеров традиционно применяется методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), основанная на способе прямого внешнего стандарта с использованием одного образца сравнения. Подготовка образцов-излучателей состоит в разбавлении веществ в 150 – 200 раз эмульсионным полистиролом (ПС), так как масса поступающих для анализа образцов ограничена 10 – 15 мг. При таком разбавлении определение проводят в области содержаний от 0,005 до 0,5 % металла, где градуировочный график линеен. Измерения проводят с использованием спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия), рентгеновская трубка с Rh-анодом (40 кВ, 20 мА). Исследована возможность автоматического проведения РФА МОС и полимеров, синтезируемых в ИНЭОС РАН, с применением программного обеспечения (ПО) АЛЬФА-VRA-30. Пакет прикладных программ разработан научно-внедренческим центром ООО «ФОРАТЕКС» (Екатеринбург) и предназначен для автоматизированного управления работой спектрометра без участия оператора. ПО предусматривает возможность вывода аналитических уравнений множественной регрессии на основании измерений интенсивностей аналитических линий от образцов сравнения, и рассчитывает содержания химических элементов в анализируемых образцах-излучателях. Определены преимущества ПО и проведено сравнение результатов РФА, полученных методом прямого внешнего стандарта и с применением ПО. На примере определения железа и цинка в МОС найдено, что при их содержаниях в исследуемых МОС в диапазоне 4 – 25 % расхождение между результатами, полученными двумя способами, не превышает 0,7 % абс., что доказывает применимость ПО для определения состава новых соединений. Программное обеспечение Альфа VRA-30 позволяет стандартизировать условия измерения и существенно облегчает работу аналитика при анализе больших партий образцов.

**Ключевые слова:** рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; РФА; металлоорганические соединения; полимеры; элементный микроанализ; железо; цинк; программное обеспечение АЛЬФА-VRA-30.

**EXPERIENCE IN USING ALPHA-VRA-30 SOFTWARE FOR DETERMINATION OF IRON AND ZINC CONTENT IN ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AND POLYMERS**

© **Valeriya N. Talanova, Olga L. Lependina, Dinara Kh. Kitaeva, Anastasiya G. Buyanovskaya, Sergey L. Dzvonkovski**

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia;  
e-mail: margaret@ineos.ac.ru



*Submitted February 15, 2018.*

X-ray fluorescence analysis (XRF) based on a technique of direct external standard with the use of one reference sample is traditionally used in the laboratory of microanalysis (INEOS RAS) for determination of metals in composition of novel organometallic compounds and polymers. Preparation of the samples-emitters consists in 150 – 200-fold dilution of the substances with emulsion polystyrene (PS), since the amount of substance for analysis is limited to 10 – 15 mg. With this dilution XRF analysis are carried out in the concentration range of metal from 0.005 to 0.5 %, where the analytical calibration curve is linear. Measurements of analytical lines are carried out on a VRA-30 spectrometer (CARL ZEISS JENA (Germany)), X-ray tube with Rh-anode, 40 kV, 20 mA. A possibility of automatic conduction of X-ray fluorescence analysis of organometallic compounds and polymers synthesized in INEOS RAS on a VRA-30 spectrometer using software ALPHA-VRA-30 is studied. Software package developed at the research and innovation center JSC "FORATEKS" (Ekaterinburg) is intended for automated control of the spectrometer functioning without an operator. The software provides the possibility of deducing analytical equations of multiple regression on the basis of measurements of the intensities of analytical lines from the reference sample, and calculates the content of chemical elements in the analyzed samples-emitters. Advantages of the developed software are demonstrated and the results of XRF obtained using both the developed software and the method of direct external standard are compared. The small difference between the results obtained by those methods (0.7 % (abs)) in determination of iron and zinc in organometallic compounds when the content of iron and zinc range within of 4 – 25 % proves the applicability of the software to studying new compounds. Software ALPHA-VRA-30 provides standardization of measurement conditions and lightens the work of the analyst when analyzing large batches of substances.

**Keywords:** X-ray spectral fluorescence analysis; XRF; organometallic compounds; polymers; elemental microanalysis; iron; zinc; ALPHA-VRA-30 software.

Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) широко используется в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН для определения металлов в составе разнообразных новых металлоорганических соединений (МОС) и полимеров, синтезируемых в институте.

Традиционно используемая методика РФА основана на способе внешнего стандарта с разбавлением исследуемого вещества в 150 – 200 раз эмульсионным полистиролом (1 г) марки ПСЭ-1 [1 – 3], так как масса образцов синтезированных веществ, поступающих для анализа, составляет 10 – 15 мг. Содержание металлов в них может составлять от 10 до 50 %. При таком разбавлении диапазон определяемых содержаний элементов в образцах-излучателях составляет от 0,005 до 0,5 %, что соответствует линейному участку градуировочного графика. Данная зависимость была ранее определена [1] на основании результатов анализа эталонных смесей, что позволяет рассчитывать содержания определяемых элементов по одному образцу-стандарту.

В данной работе изучена возможность применения программного обеспечения (ПО) АЛЬФА-VRA-30 для автоматического проведения РФА с помощью рентгеновского спектрометра VRA-30. Пакет прикладных программ (версия 1,08) был разработан научно-внедренческим центром ООО «ФОРАТЕКС» (Екатеринбург) и предназначен для автоматического управления работой спектрометра, получения спектров исследуемых образцов, проведения серии измерений интенсивностей линий элементов без участия оператора с

последующим расчетом содержаний химических элементов методом множественной регрессии. ПО предусматривает возможность вывода аналитических уравнений на основании измерений интенсивностей аналитических линий от эталонных (стандартных) образцов, используемых при анализе металлоорганических соединений и полимеров.

**Аппаратура и условия анализа.** В работе использовали рентгеновский спектрометр VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия) с рентгеновской трубкой с Rh-анодом (40 кВ, 20 мА), кристалл-анализатор LiF200, коллиматор 0,17°, сцинтилляционный детектор SD. Измерения проводили на воздухе, время счета составляло 10 с. В качестве аналитических использовали линии  $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ , угол максимума пика 57,45°, и  $\text{ZnK}\alpha_{1,2}$ , угол максимума пика 41,74° (в дальнейшем аналитические линии будем обозначать символами FeK $\alpha$  и ZnK $\alpha$ ). Интенсивность фона измеряли, отступив от максимума на 1 градус в каждую сторону.

**Подготовка образцов.** Подготовка исследуемых образцов-излучателей и образцов-стандартов к анализу заключалась во взятии микронавесок 5 – 10 мг вещества (микровесы Mettler Toledo XP6, точность 0,001 мг) и 980 – 990 мг полистирола (ПС) (весы Mettler Toledo AB 265-S, точность 0,01 мг). Навески переносили в яшмовые ступки, добавляли 2 – 3 мл этилового спирта, тщательно перемешивали, высушивали на воздухе и прессовали под давлением 10 т. Диаметр

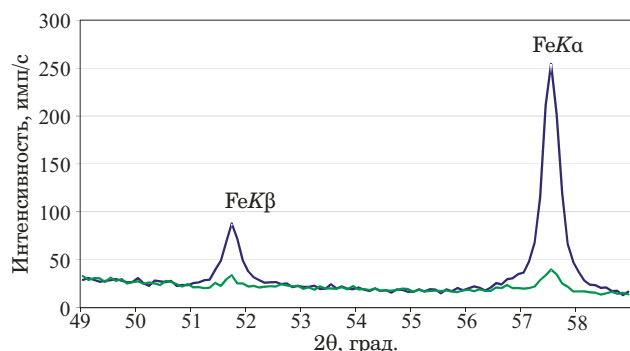


Рис. 1. Спектры в области линий FeKα и FeKβ образца-стандарта и связующего таблетки — полистирола, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

таблеток образцов-излучателей — 20 мм. Коэффициент разбавления рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{разб}} = \frac{m(\text{пс}) + m(\text{в})}{m(\text{в})}, \quad (1)$$

где  $m(\text{пс})$  — масса полистирола,  $m(\text{в})$  — масса вещества.

Использовали те же образцы сравнения (образцы-стандарты), что и в традиционной работе без применения ПО, которые были приготовлены ранее по такой же методике из химически чистых органических веществ известного состава [1]. На основании измеренных по программе АЛЬФА-VRA-30 интенсивностей аналитических линий образцов-стандартов были получены регрессионные уравнения связи для последующего вычисления содержания железа и цинка в образцах-излучателях. Исследуемое металлоорганическое соединение в процессе пробоподготовки может неравномерно распределяться в объеме получаемой таблетки образца-излучателя [4, 5], поэтому аналогичные измерения и расчеты проводили для второй стороны таблетки и результаты усредняли. В связи с тем, что в ПО не предусмотрена возможность введения в программу коэффициента разбавления, истинное содержание элемента в веществе рассчитывается путем умножения найденного содержания элемента в таблетке на соответствующий коэффициент разбавления ( $K_{\text{разб}}$ ).

**Обсуждение результатов.** На рис. 1 представлены спектры в области линий FeKα и FeKβ образца-стандарта и связующего таблетки — полистирола, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30. Полистирол содержит 0,002 % примеси Fe, образец-стандарт содержит 0,138 % Fe в составе полиорганометаллосилоксана.

Для получения градуировочной характеристики использовали 7 образцов-стандартов с содержанием железа в диапазоне от 0,002 до 0,252 % (0,002; 0,108; 0,138; 0,170; 0,184; 0,200;

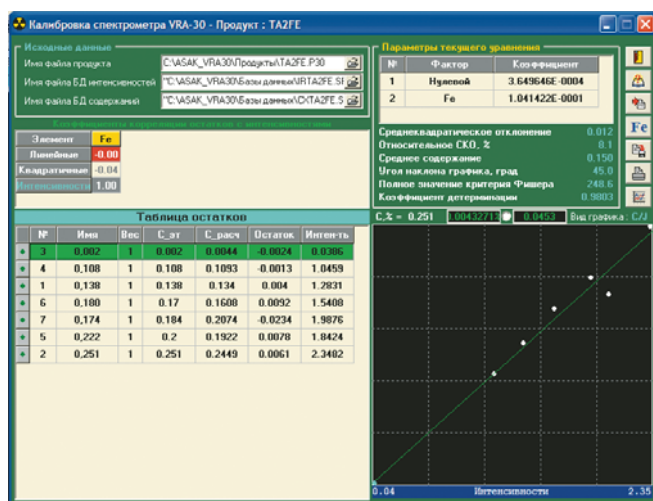


Рис. 2. Градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения железа по линии FeKα, полученная с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

0,252 %). Измеряли интенсивность линии FeKα в области угла максимума пика (57,45°), интенсивность фона измеряли, отступив один градус в каждую сторону.

На рис. 2 представлена градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения железа, полученная с помощью ПО АЛЬФА-VRA-30. Видно, что она хорошо описывается регрессионным уравнением: несмотря на выпадение одной точки, коэффициент детерминации (0,98) близок к 1.

Серия образцов МОС, поступивших в лабораторию, была проанализирована с помощью ПО и без него. В табл. 1 представлены полученные содержания железа в образцах-излучателях  $\bar{C}_{\text{табл}}$ , усредненные по двум сторонам таблетки, а также содержания железа в исследуемых веществах, рассчитанные по формуле:

$$\bar{C}_{\text{МОС}} = \bar{C}_{\text{табл}} K_{\text{разб}}. \quad (2)$$

Как видно из таблицы, два способа дают близкие результаты. Расхождение наблюдается как в одну, так и в другую сторону.

На рис. 3 представлены спектры в области линий ZnKα и ZnKβ образца-стандарта и связующего таблетки — полистирола, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30. Образец-стандарт содержит цинковую соль олеиновой кислоты (0,060 % Zn в таблетке).

Для получения градуировочной характеристики использовали 6 образцов-стандартов с содержанием в таблетках цинка в диапазоне от 0,01 до 0,20 % (0,017; 0,070; 0,100; 0,109; 0,189; 0,190). Измеряли интенсивности линии ZnKα в области угла максимума пика (41,74°), интенсив-

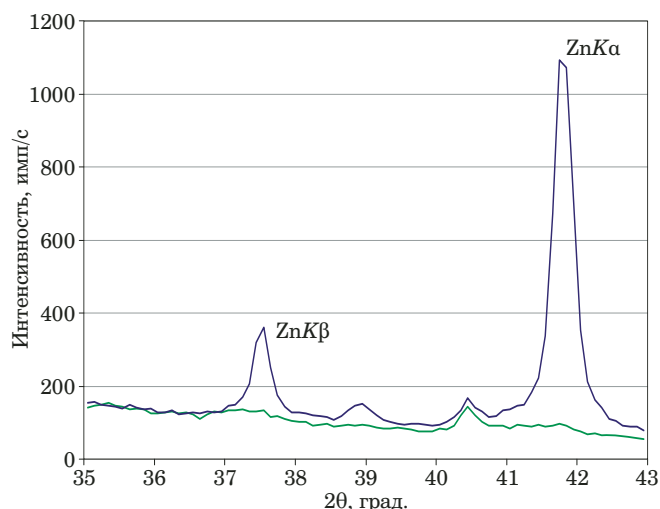


Рис. 3. Спектры в области линий  $ZnK\alpha$  и  $ZnK\beta$  образца-стандарта и связующего таблетки, полученные с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

ность фона измеряли, отступив один градус в каждую сторону.

На рис. 4 представлена градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения цинка, полученная с помощью АЛЬФА-VRA-30. Видно, что она хорошо описывается регрессионным уравнением, коэффициент детерминации равен 0,99.

Как и в случае определения железа, с помощью ПО и без него была проанализирована серия МОС, содержащих цинк. В табл. 2 приведены полученные содержания цинка в образцах-излучателях  $\bar{C}_{\text{табл}}$ , усредненные по двум сторонам таблетки, а также содержания цинка  $\bar{C}_{\text{МОС}}$ , рассчитанные по формуле 2. Как видно из таблицы, два способа также дают близкие результаты.

Как видно из табл. 1, 2, абсолютное расхождение между результатами определения железа

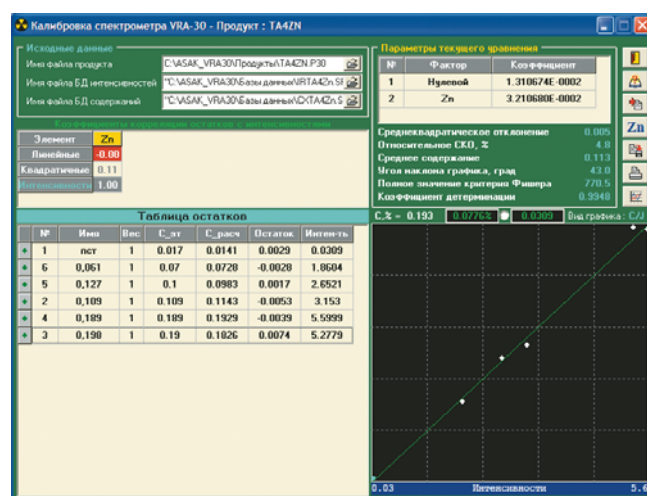


Рис. 4. Градуировочная характеристика для рентгенофлуоресцентного определения цинка по линии  $ZnK\alpha$ , полученная с помощью программы АЛЬФА-VRA-30

и цинка в образцах МОС двумя способами не превышает 0,8 %, относительное расхождение колеблется от 0 до 7 %. Получение близких результатов при определении металлов в МОС двумя способами свидетельствует о возможности использования ПО для исследования состава образцов.

ПО АЛЬФА-VRA-30 использовали в ходе рентгенофлуоресцентного анализа полученных железосодержащих металлоорганических соединений для подтверждения их чистоты. Образцы МОС также проанализировали с помощью СНН-анализатора «Карло Эрба» модели 1106 (табл. 3). Вывод о чистоте образцов делают по совокупности результатов определения железа (методом РФА с применением ПО АЛЬФА-VRA-30) и элементного СНН-анализа.

Таблица 1. Результаты определения железа в образцах МОС с использованием программы и без нее (интенсивности сигналов  $N(FeK\alpha)$  — 5 – 25 тыс. импульсов, фона — 1 – 2 тыс. импульсов; время счета — 10 с)

| Образец | Навеска, мг | $K_{\text{разб}}$ | Программа АЛЬФА-VRA-30      |                            | Без программы               |                            | Расхождение результатов определения Fe двумя способами, % |                                      |
|---------|-------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|         |             |                   | $\bar{C}_{\text{табл}}, \%$ | $\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$ | $\bar{C}_{\text{табл}}, \%$ | $\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$ | абсолютное, $\Delta_{\text{абс}}$                         | относительное, $\Delta_{\text{отн}}$ |
| L-45    | 5,701       | 172,5             | 0,101                       | 17,4                       | 0,103                       | 17,8                       | –0,4                                                      | –2,3                                 |
|         | 5,507       | 178,8             | 0,097                       | 17,3                       | 0,096                       | 17,2                       | –0,1                                                      | –0,6                                 |
| Ю-4     | 11,502      | 85,8              | 0,085                       | 7,3                        | 0,085                       | 7,3                        | 0,0                                                       | 0                                    |
|         | 10,295      | 95,9              | 0,077                       | 7,4                        | 0,073                       | 7,0                        | +0,4                                                      | +5,6                                 |
| Р-11    | 6,653       | 149,9             | 0,149                       | 22,3                       | 0,147                       | 22,0                       | +0,3                                                      | +1,4                                 |
|         | 12,130      | 81,7              | 0,256                       | 20,9                       | 0,265                       | 21,7                       | –0,8                                                      | –3,8                                 |
| К-40    | 4,906       | 200,4             | 0,076                       | 15,2                       | 0,075                       | 15,0                       | +0,2                                                      | +1,3                                 |
|         | 4,990       | 196,6             | 0,083                       | 16,3                       | 0,083                       | 16,3                       | 0,0                                                       | 0                                    |
| К-40a   | 5,654       | 173,9             | 0,055                       | 9,6                        | 0,054                       | 9,4                        | +0,2                                                      | +2,1                                 |
|         | 4,862       | 202,2             | 0,047                       | 9,5                        | 0,044                       | 8,9                        | +0,6                                                      | +6,5                                 |

**Таблица 2.** Результаты определения цинка в образцах МОС с помощью ПО и без него (интенсивности сигналов  $N(\text{ZnK}\alpha)$  — 20 – 50 тыс. импульсов, фона — 6 – 7 тыс. импульсов; время счета — 10 с

| Образец  | Навеска, мг | $K_{\text{разб}}$ | Программа АЛЬФА-VRA-30      |                            | Без программы               |                            | $\Delta_{\text{абс}}, \%$ | $\Delta_{\text{отн}}, \%$ |
|----------|-------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
|          |             |                   | $\bar{C}_{\text{табл}}, \%$ | $\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$ | $\bar{C}_{\text{табл}}, \%$ | $\bar{C}_{\text{МОС}}, \%$ |                           |                           |
| ЮД-280   | 4,938       | 195,1             | 0,125                       | 24,4                       | 0,125                       | 24,4                       | 0                         | 0                         |
|          | 5,051       | 199,9             | 0,123                       | 24,6                       | 0,120                       | 24,0                       | +0,6                      | +2,5                      |
| ЮД-287   | 5,444       | 180,6             | 0,134                       | 24,2                       | 0,132                       | 23,8                       | +0,4                      | +1,7                      |
|          | 6,888       | 143,0             | 0,165                       | 23,6                       | 0,169                       | 24,2                       | –0,6                      | –2,5                      |
| SK-56-1  | 5,714       | 173,0             | 0,023                       | 4,0                        | 0,022                       | 3,8                        | +0,2                      | +5,1                      |
|          | 5,231       | 188,6             | 0,020                       | 3,8                        | 0,020                       | 3,8                        | 0                         | 0                         |
| SK-62-13 | 4,935       | 199,9             | 0,045                       | 9,0                        | 0,042                       | 8,4                        | +0,6                      | +7,0                      |
|          | 5,190       | 190,2             | 0,044                       | 8,4                        | 0,044                       | 8,4                        | 0                         | 0                         |

**Таблица 3.** Результаты анализа образцов МОС методом РФА и с использованием CHN-анализатора

| Шифр образца и<br>брутто-формула                           | Содержание, % |         |            |         |            |         |            |         |
|------------------------------------------------------------|---------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
|                                                            | C             |         | H          |         | N          |         | Fe         |         |
|                                                            | Рассчитано    | Найдено | Рассчитано | Найдено | Рассчитано | Найдено | Рассчитано | Найдено |
| XRU 244<br>$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeN}_2$        | 68,38         | 67,97   | 5,10       | 5,67    | 8,86       | 8,51    | 17,66      | 17,5    |
|                                                            |               | 67,01   |            | 5,41    |            | 8,49    |            | 18,0    |
| XRU 245<br>$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeN}_2$        | 68,38         | 68,34   | 5,00       | 5,31    | 8,86       | 8,58    | 17,66      | 17,0    |
|                                                            |               | 68,39   |            | 5,27    |            | 8,61    |            | 17,0    |
| K 35.2<br>$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{S}_2\text{NFe}$ | 56,51         | 56,43   | 6,37       | 6,39    | 3,88       | 3,96    | 15,51      | 15,5    |
|                                                            |               | 56,51   |            | 6,36    |            | 3,94    |            | 15,7    |

Из данных табл. 3 видно, что исследованные образцы являются химически чистыми индивидуальными соединениями.

Таким образом, с помощью ПО методом РФА определено содержание железа и цинка в диапазоне от 0,02 до 0,3 % в образцах-излучателях, приготовленных разбавлением 5 – 10 мг анализируемого вещества в ~1 г полистирола. Проведено сравнение результатов, полученных с применением ПО и без него. Установлено, что оба способа дают близкие результаты. При содержании железа и цинка в исследуемых МОС в диапазоне 4 – 25 % расхождение результатов не превышает 0,7 % абс., что говорит о возможности использования ПО АЛЬФА-VRA-30 при исследовании состава веществ.

На примере определения железа и цинка в МОС показана возможность проведения анализа в автоматическом режиме с применением ПО, что существенно облегчает работу аналитика при поступлении на анализ больших партий образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Методы количественного элементного микроанализа / под ред. Н. Э. Гельман. — М.: Химия, 1987. — 293 с.

2. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия. 1982. — 207 с.
3. Бахтияров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петербурга. ун-та, 2014. — 132 с.
4. Таланова В. Н., Лепендина О. Л., Буяновская А. Г. и др. Причины погрешностей неdestructивного способа рентгенофлуоресцентного анализа малых проб с разбавлением твердым разбавителем при определении марганца в цимантренах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 65 – 69.
5. Кузьмина Т. Г., Тронева М. А., Кононкова Н. Н., Ромашова Т. В. О погрешности пробоподготовки при прессовании излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа / Журн. анал. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 218 – 225.

## REFERENCES

1. Gel'man N. I. (Ed.). Methods of quantitative elemental microanalysis. — Moscow: Khimiya, 1987. — 293 p. [in Russian].
2. Losev N. F., Smagunova A. N. Fundamentals of X-ray fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 207 p. [in Russian].
3. Bakhtiyarov A. V., Savel'ev S. K. X-ray fluorescence analysis of mineral raw materials. — St. Petersburg: Izd. S.-Peterburg. Univ, 2014. — 132 p. [in Russian].
4. 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. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 65 – 69 [in Russian].
5. Kuzmina 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.



# Исследование структуры и свойств

## Structure and properties research

**Физические методы  
исследования и контроля**

**Physical methods  
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-25-31

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ И МЕХАНИЗМОВ ДЕФОРМАЦИИ В МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА2-1пч В ПРОЦЕССЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

© Владимир Нинелович Серебряный<sup>1</sup>, Илья Анатольевич Малышев<sup>1</sup>,  
Дмитрий Николаевич Цайклер<sup>2</sup>, Наталья Сергеевна Мартыненко<sup>1,2</sup>,  
Михаил Михайлович Морозов<sup>1</sup>, Сергей Владимирович Добаткин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва, Россия;  
e-mail: vns@imet.ac.ru

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия;  
e-mail: caikler\_dima@mail.ru

*Статья поступила 28 ноября 2017 г.*

Представлены результаты применения количественного рентгеноструктурного текстурного анализа (построение функции распределения ориентировок на основании измерения прямых полюсных фигур) и моделирования текстурообразования в рамках термоактивационной модели. Исследовали особенности формирования текстуры в магниевом сплаве МА2-1пч, подвергнутом ротационной ковке (РК) в диапазоне температур 400 – 350 °С. С ростом суммарных истинных деформаций до  $\varepsilon = 2,77$  и понижением температуры в сплаве образуется рассеянная текстура, состоящая из базисных и наклоненных к направлению прессования базисных полюсов. Модельные текстуры хорошо согласуются с экспериментальными при условии, что РК обеспечивается действием базисного ( $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) скольжений и двойникования по системам  $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\}\langle \bar{1}012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$ . Математическое моделирование текстур также показывает, что с ростом суммарных деформаций и понижением температуры РК активность систем двойникования возрастает в последовательности  $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\}\langle \bar{1}012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$ . Полученные результаты согласуются с микроструктурными данными. Вместе с тем рассчитанные по текстуре разности ориентационных факторов между начальным состоянием сплава и состоянием после РК свидетельствуют об активизации базисного скольжения и систем двойникования, а также затрудненности призматического скольжения. Установили, что при температуре 350 °С с суммарной истинной деформацией  $\varepsilon = 2,77$  основные механизмы деформации (базисное скольжение и двойникование по системам  $\{10\bar{1}2\}\langle \bar{1}011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\}\langle \bar{1}012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$ ), обеспечивающие изменение текстуры в процессе РК, стимулируют повышение механических свойств исследуемого сплава.

**Ключевые слова:** прямая полюсная фигура; функция распределения ориентировок; ориентационный фактор; базисное и призматическое скольжение; двойникование; термоактивационная модель текстурообразования; ротационная ковка; магниевый сплав МА2-1пч.

### STUDY OF THE TEXTURE AND DEFORMATION MECHANISMS OF MA2-1pch MAGNESIUM ALLOY UPON ROTARY SWAGING

© Vladimir N. Serebryany<sup>1</sup>, Il'ya A. Malyshev<sup>1</sup>, Dmitriy N. Caikler<sup>2</sup>,  
Natal'ya S. Martynenko<sup>1,2</sup>, Mikhail M. Morozov<sup>1</sup>, Sergey V. Dobatkin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials, RAS (IMET RAS), Moscow, Russia; e-mail: vns@imet.ac.ru<sup>2</sup> National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, Russia; e-mail: caikler\_dima@mail.ru

Submitted November 28, 2017.

The use of quantitative X-ray texture analysis (QXRTA) (construction of the orientation distribution function (ODF) proceeding from the measurement of direct pole figures) and simulation of the texture formation in the framework of thermoactivation model (TA) are considered to study the features of texture formation in MA2-1pch magnesium alloy subjected to rotary swaging (RS) at 400 – 350°C. A diffuse texture consisting of basic and inclined to the pressing direction basic poles is formed in the alloy when temperature decreases and the total true deformations increase up to  $\varepsilon = 2.77$ . Model textures match experimental textures rather well when RS is provided by the action of basic ( $\{0001\}$   $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , prismatic ( $\{10\bar{1}0\}$   $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) slip and twinning by the systems  $\{10\bar{1}2\}$   $\langle 1011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\}$   $\langle 1012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\}$   $\langle 1126 \rangle$ . Mathematical modeling of the textures also shows that the activity of the twinning systems under consideration increases in the sequence  $\{10\bar{1}2\}$   $\langle 1011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\}$   $\langle 1012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\}$   $\langle 1126 \rangle$  as the total deformations grow and RS temperature decreases. Those results are consistent with the previously obtained microstructural data. However, the differences in the orientation factors calculated for the initial state of the alloy and state after RS indicated to the activation of the basal slip and twinning systems under consideration, as well as to the difficulty of prismatic sliding. The obtained data are also consistent with the results of mathematical modeling of textures. At a temperature of 350°C at a total true deformation of 2.77 the basic deformation mechanisms (the basic slip and twinning by the systems  $\{10\bar{1}2\}$   $\langle 1011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\}$   $\langle 1012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\}$   $\langle 1126 \rangle$ ) which ensure texture changes upon RS stimulate an enhance in the mechanical properties of magnesium alloy MA2-1pch bars.

**Keywords:** direct pole figure; orientation distribution function; orientation factor; basic and prismatic slip; twinning; thermoactivation model of texture formation; rotary swaging; magnesium alloy MA2-1pch.

Ротационная ковка (РК) — метод интенсивной пластической деформации [1, 2] — с одновременным ростом суммарной деформации и понижением температуры приводит к измельчению зерна в магнии и его сплавах, что позволяет повысить их прочностные свойства [3 – 5]. Вместе с тем в процессе РК в сплавах происходит заметное изменение текстуры, характеризующееся равномерным спектром ориентировок от базисных до призматических, а также рассеянием основных ориентировок вследствие фрагментации зерен из-за двойникования [4 – 7], что при определенных режимах температуры и степени деформации способствует повышению их пластичности [5].

Цель работы — изучение эволюции текстуры и анализ механизмов деформации в магниевом сплаве МА2-1пч в процессе РК, приводящих к повышению его прочностных и пластических свойств.

Исследовали магниевый сплав МА2-1пч, содержащий, % масс.: 4,4 Al, 0,9 Zn, 0,4 Mn. РК (рис. 1) осуществляли на ротационно-ковочной машине РКМ В-2129 на образцах (прутках) сплава диаметром 20 мм, вырезанных из горячекатаной плиты вдоль направления прокатки (частота и величина хода бойков — 1920 мин<sup>-1</sup> и 3 мм соответственно). При этом на один оборот образца вокруг своей оси приходилось восемь ударов бойков. Деформацию проводили в три этапа по режимам: 1) 400 °С,  $\varepsilon = 0,58$ ; 2) 375 °С,  $\varepsilon = 0,81$  (суммарная деформация по двум режимам  $\varepsilon = 1,39$ ); 3) 350 °С,  $\varepsilon = 1,38$  (суммарная деформация по трем режимам  $\varepsilon = 2,77$ ) [5]. Конечный диаметр прутков после РК составлял 5 мм.

Текстуру сплава в плоскости, параллельной оси прутка, исследовали на рентгеновском текстурном дифрактометре «ДРОН-7» в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в режиме отражения с помощью съемки пяти неполных полюсных фигур  $\{10.2\}$ ,  $\{11.0\}$ ,  $\{10.3\}$ ,  $\{00.4\}$  и  $\{20.2\}$  с максимальным углом наклона  $\alpha_{\max} = 70^\circ$  и шагом по углам  $\alpha$  и  $\beta$  ( $0 - 360^\circ$ ), равным  $5^\circ$  ( $\alpha$  и  $\beta$  — радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре).

Функцию распределения ориентировок (ФРО) рассчитывали по измеряемым полюсным фигурам, представляя ее в виде суперпозиции большого числа (2000) стандартных распределений с одинаковым маленьким рассеянием. Центры стандартных функций располагались на регулярной трехмерной сетке в ориентационном пространстве [8]. По данной ФРО также рассчитывали полные полюсные фигуры.

Построенная ФРО — эталонная функция, так как позволяет оценить трехмерную текстурную функцию с учетом ее многокомпонентности и большого рассеяния максимумов. Однако работать с таким представлением трехмерной функции чрезвычайно трудно из-за большого количества стандартных текстурных функций, часто перекрывающихся вследствие близкого их расположения в трехмерном ориентационном пространстве.

Практически всегда подобному представлению ФРО можно поставить в соответствие приближение трехмерной функции в виде суммы нескольких стандартных функций (текстурных

компонент, идеальных ориентировок с рассеянием):

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

где  $N$  — количество стандартных функций;  $W_i$ ,  $g_i$  — объемная доля и положение центра  $i$ -й функции;  $\varepsilon_i$  — параметр рассеяния.

Набор текстурных компонент выбирали после анализа сечений ФРО, рассчитанной из экспериментальных полюсных фигур. Полученные данные по ориентировкам, включающие три Эйлера угла и предварительные параметры  $W_i$  и  $\varepsilon_i$ , обрабатывали с помощью специального программного обеспечения [8].

В качестве критерия адекватности определения набора ориентировок использовали минимум величины среднеквадратичного отклонения между восстановленной по полюсным фигурам ФРО и ФРО, представленной суммой отдельных ориентировок (1).

Количественный анализ текстур методом аппроксимации большим числом гауссовских нормальных распределений дает возможность оценить обобщенные факторы Шмида для активных систем деформаций в исследуемом материале. Ориентационные факторы, зависящие от обобщенных факторов Шмида, определяли, используя следующие соотношения [9]:

$$M_i = 1/m_i, \quad (2)$$

где  $m_i = \sum_{j=1}^p m_{ij} W_j$  — обобщенные факторы Шмида

для базисного, призматического и пирамидального скольжений и двойникования;  $m_{ij}$  — ориентационный фактор Шмида, рассчитанный для  $i$ -й системы скольжения и  $j$ -й компоненты текстуры;  $W_j$  — объемная доля  $j$ -й компоненты текстуры;  $p$  — число компонент текстуры.

Моделирование текстуры в процессе РК проводили в рамках термоактивационной модели Тейлора с использованием компьютерной программы Texturer [10–12]. Предполагали, что пластическая деформация сплава в исследуемых интервалах температур и деформаций обеспечивается действием базисного ( $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) скольжений и двойникования по системам  $\{10\bar{1}2\} \langle 1011 \rangle$ ,  $\{10\bar{1}1\} \langle 1012 \rangle$ ,  $\{11\bar{2}1\} \langle 11\bar{2}6 \rangle$  [5, 6] с соотношением критических напряжений сдвига (КНС), определяемых из сопоставления экспериментальных и расчетных полюсных фигур и ФРО. Объемную долю зерен, где действуют системы двойникования вместе с системами скольжения (зерна, содержащие двойники), оценивали из анализа микро-

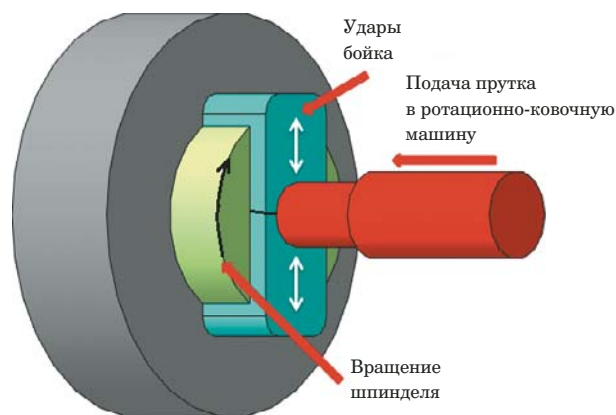
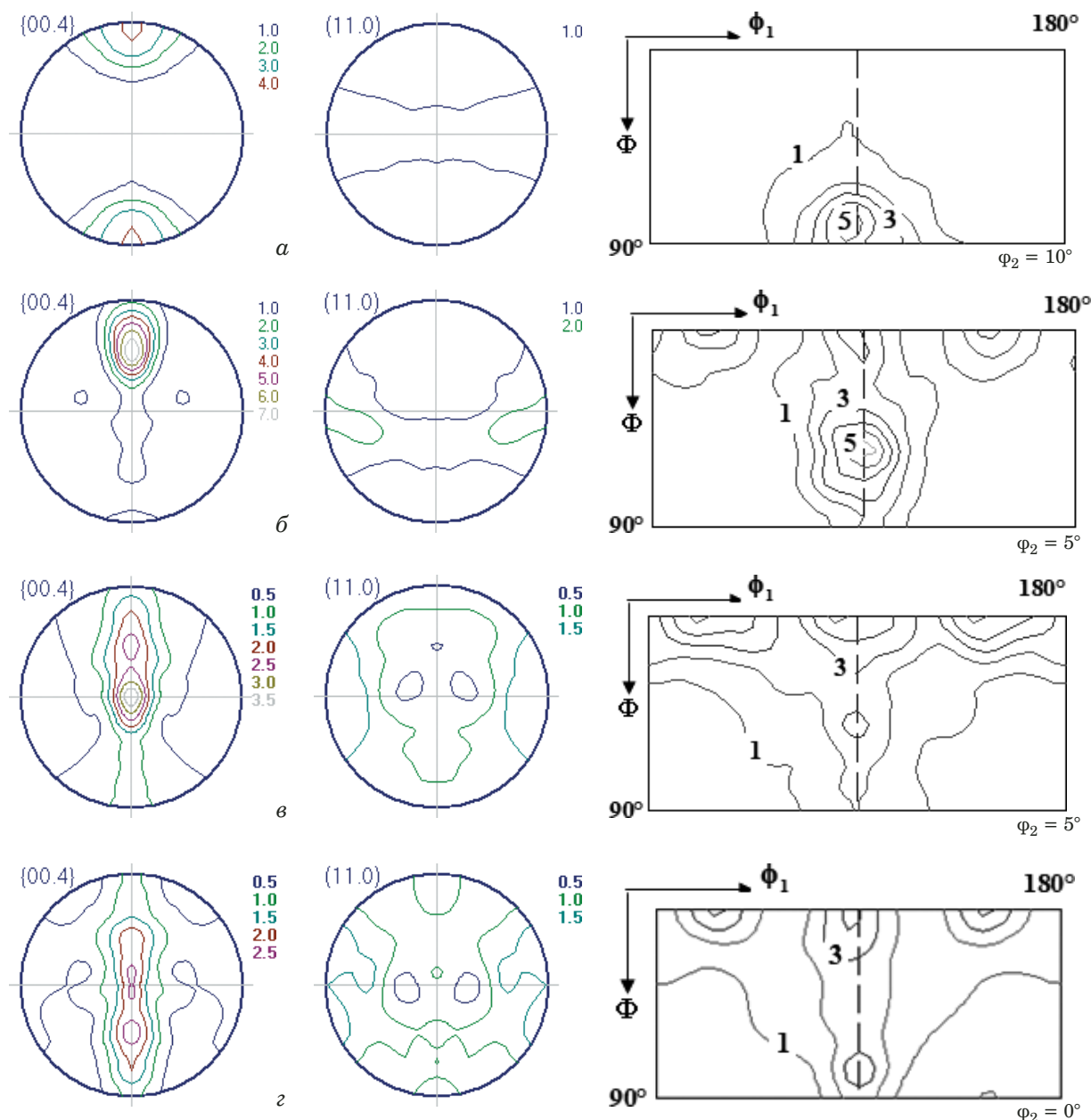


Рис. 1. Схема ротационнойковки

структурных данных [5]. В остальных зернах (не содержащих двойников) деформационные сдвиги и повороты кристаллической решетки вызваны действием только систем скольжения.

В диалоговом режиме задавали условия деформации: компоненты тензора скоростей деформации образца, степень результирующей деформации, скорость деформации (рассчитывали исходя из параметров и режимов работы РКМ), энергию активации преодоления энергетических барьеров движущимися дислокациями (зависит от температуры деформации), число кристаллитов и объемную долю зерен, в которых потенциально возможно действие двойникования. Получаемые данные содержали ориентировки исходной текстуры материала перед моделированием и набор систем скольжения и двойникования с КНС на них.

Результаты измерений текстуры после РК представлены на рис. 2. Видно, что в исходном горячекатаном состоянии в плоскости, параллельной оси прутка, преобладают рассеянные призматические ориентировки:  $(12\bar{1}0)[0001]$ ,  $(01\bar{1}0)[0001]$ ,  $(134\ 0)[0001]$  (объемная доля каждой — 2 %) и ориентировка  $(4.10.63)[132.15]$  (объемная доля — 3 %). Объемная доля бестекстурной составляющей — 91 %. После РК (1-й этап) в сплаве происходит изменение текстуры: вместо призматических ориентировок появляются ориентировки наклоненных к оси прутка базисных полюсов  $(2425)[2425]$ ,  $(2759)[1435]$ ,  $(0334)[0335]$ ,  $(3473)[211.25]$  (объемные доли — 3, 5, 2, 3 %) и более рассеянная базисная компонента  $(0001)[2110]$  (объемная доля — 1 %). Доля не бестекстурной компоненты уменьшается до 86 %. Дальнейшая РК (2-й этап) увеличивает объемную долю базисной ориентировки  $(0001)[7340]$  до 3 %, а наклоненные базисные полюса  $(12\bar{1}1)[1217]$ ,  $(3749)[3748]$ ,  $(12\bar{1}6)[2201]$  ослабевают (их объемные доли — 3, 4, 2 %). При этом объемная доля бестекстурной компоненты возрастает



**Рис. 2.** Прямые полюсные фигуры  $\{00.4\}$ ,  $\{11.0\}$  и сечения ФРО для сплава МА2-1пч в исходном горячекатаном состоянии (а) и после РК при 400 °С до  $\varepsilon = 0,58$  (б), 375 °С до  $\varepsilon = 1,39$  (в), 350 °С до  $\varepsilon = 2,77$  (г)

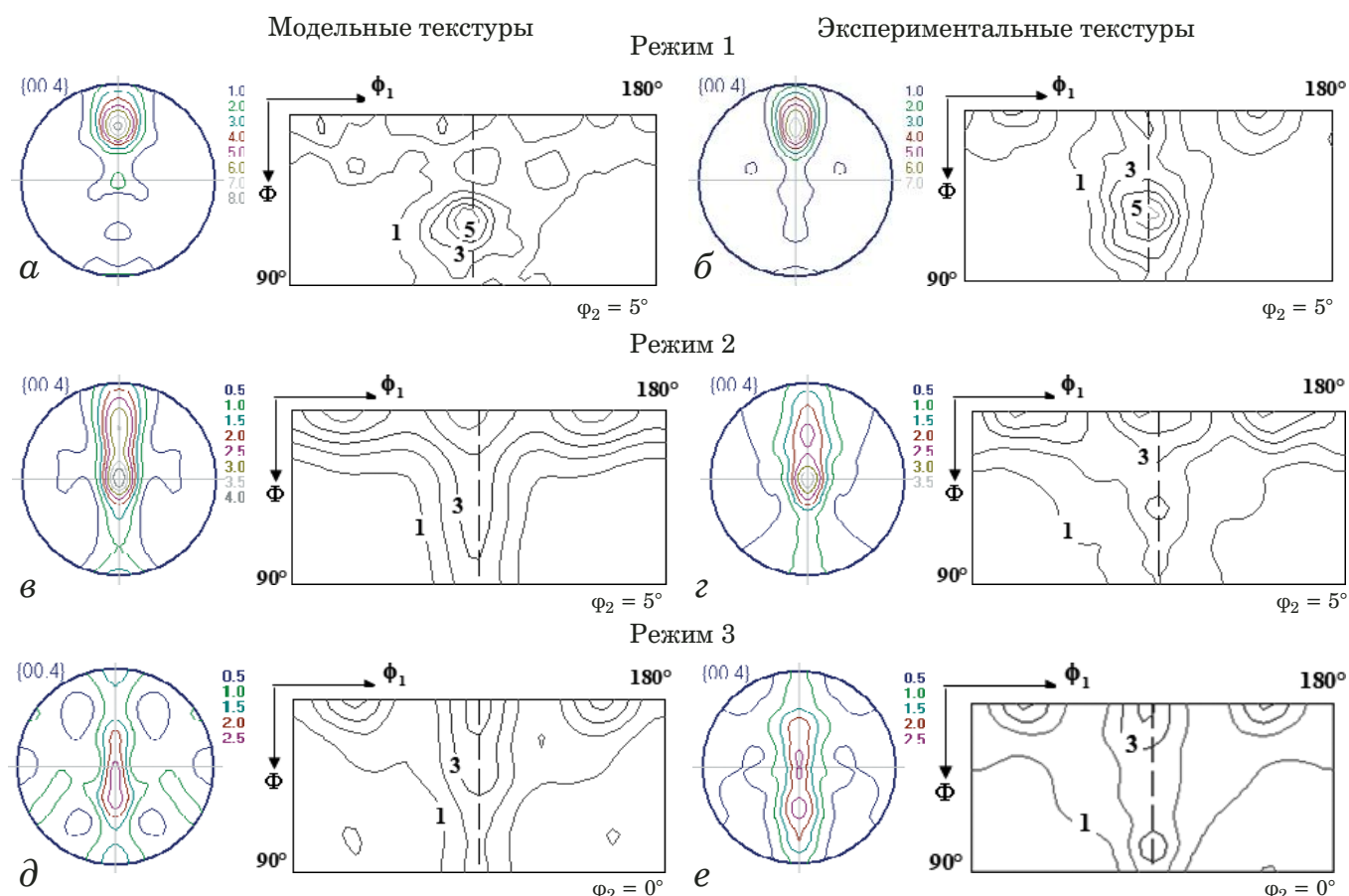
ет до 88 %. На 3-м этапе РК текстура сплава практически не меняется. К ослабленным компонентам текстуры 2-го этапа лишь добавляются рассеянные ориентировки  $(1215)[4845]$  и  $(1217)[1211]$  (объемные доли — 1 %), а объемная доля бестектурной компоненты остается прежней (88 %).

Таким образом, в процессе РК с одновременным понижением температуры и повышением суммарной степени деформации в сплаве происходит трансформация призматических компонент в базисные и наклоненные к оси прутка базисные ориентировки. На 2-м и 3-м этапах РК наблюдается заметное рассеяние ориентировок (по сравнению с 1-м этапом).

Механизмы деформации, приводящие к изменению текстуры при РК, изучали, моделируя текстуры в рамках термоактивационной модели. Параметры модели для каждого из режимов подбирали исходя из наилучшего совпадения экспериментальных и модельных прямых полюсных фигур (рис. 3):

1-й режим — общее число участвующих в расчетах зерен — 1299; температура деформации — 400 °С (соответствует параметру  $U/kT = 30$ , где  $U$  — энергия активации преодоления энергетических барьеров движущимися дислокациями,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура); величина истинной деформации  $\varepsilon = 0,58$ ; скорость деформации  $\dot{\varepsilon} = 40 \text{ с}^{-1}$  (рассчи-





**Рис. 3.** Модельные и экспериментальные прямые полюсные фигуры  $\{00.4\}$  и сечения ФРО для сплава МА2-1пч после РК при 400 °С до  $\varepsilon = 0,58$  (а, б); 375 °С до  $\varepsilon = 1,39$  (в, з); 350 °С до  $\varepsilon = 2,77$  (д, е)

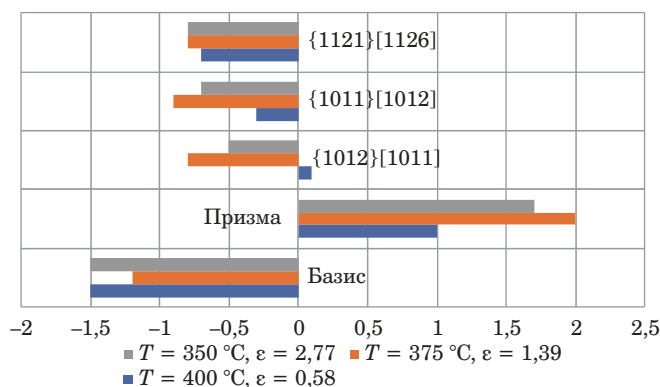
тывали из параметров ротационно-ковочной машины РКМ В-2129). Деформация осуществлялась за счет действия базисного ( $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) скольжений и двойникования по системе  $\{1012\} \langle 1011 \rangle$  (ее наличие подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии [5]) с соотношением КНС 1:1,3:1 соответственно; доля двойниковых зерен — 20 % (соответствует металлографическим исследованиям [5]). Тензор деформации для 300 из 1299 зерен (23 %) имел диагональный вид (значения диагональных элементов:  $e_{11} = 0,5$ ,  $e_{22} = 0,5$ ,  $e_{33} = -1,0$ , доля случайных деформаций — 15 %). Для 999 зерен (77 %) его действие осуществлялось с поворотом на 55° вокруг

продольной оси прутка, что, вероятно, обусловлено деформацией зерен в полосах сдвига, ориентированных под тем же углом (это связано с особенностями процесса РК). Полосы сдвига, как преимущественные области деформации, присутствуют при РК в поверхностных и промежуточных слоях по сечению прутков [7];

2-й режим — общее число участвующих в расчетах зерен — 1499; температура деформации — 375 °С (соответствует  $U/kT = 40$ ); величина истинной деформации  $\varepsilon = 0,81$ ; скорость деформации  $\dot{\varepsilon} = 40 \text{ с}^{-1}$ . В 999 зернах из 1499 (66,6 %) деформация осуществлялась за счет действия базисного ( $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ) скольжений и двойникования по системе

Оrientационные факторы для основных систем деформаций для различных режимов РК сплава МА2-1пч

| Режим РК                                    | Скольжение                                        |                                                               | Двойникование                   |                                 |                                             |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|
|                                             | базисное<br>$\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ | призматическое<br>$\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ | $\{1012\} \langle 1011 \rangle$ | $\{1011\} \langle 1012 \rangle$ | $\{11\bar{2}1\} \langle 11\bar{2}6 \rangle$ |
| Исходное состояние                          | 6,0                                               | 4,0                                                           | 4,7                             | 4,9                             | 5,1                                         |
| $T = 400 \text{ °С}$ , $\varepsilon = 0,58$ | 4,5                                               | 5,0                                                           | 4,8                             | 4,6                             | 4,4                                         |
| $T = 375 \text{ °С}$ , $\varepsilon = 1,39$ | 4,8                                               | 6,0                                                           | 3,9                             | 4,0                             | 4,3                                         |
| $T = 350 \text{ °С}$ , $\varepsilon = 2,77$ | 4,5                                               | 5,7                                                           | 4,2                             | 4,2                             | 4,3                                         |



**Рис. 4.** Значения  $\Delta M$  для действующих систем деформаций в процессе РК в сплаве МА2-1пч

$\{10\bar{1}1\} \langle \bar{1}012 \rangle$  [5] с соотношением КНС 1:1,2:0,9 (доля двойниковых зерен — 40 %). Тензор деформации имел диагональный вид ( $e_{11} = 0,5$ ,  $e_{22} = -1,0$ ,  $e_{33} = 0,5$ , доля случайных деформаций — 15 %). В остальных 500 зернах (33,4 %) деформация осуществлялась за счет действия базисного ( $\{0001\} \langle 1120 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\} \langle 1120 \rangle$ ) скольжений и двойникового по системе  $\{1012\} \langle 1011 \rangle$  [5] с соотношением КНС 1:1,2:0,7 (доля двойниковых зерен — 40 %). Тензор деформации имел диагональный вид ( $e_{11} = 0,5$ ,  $e_{22} = 0,5$ ,  $e_{33} = -1,0$ , доля случайных деформаций — 15 %). Сочетание таких тензоров деформации связано с взаимно перпендикулярными направлениями ударов бойков по боковой поверхности прутков (см. рис. 1). Суммарная деформация прутков сплава после 1-го и 2-го этапов РК составила 1,39;

3-й режим — общее число участвующих в расчетах зерен — 1500; температура деформации —  $350^\circ\text{C}$  (соответствует  $U/kT = 50$ ); величина истинной деформации  $\varepsilon = 1,38$ ; скорость деформации  $\dot{\varepsilon} = 40 \text{ с}^{-1}$ . В 1000 зернах из 1500 (66,7 %) деформация осуществлялась за счет действия базисного ( $\{0001\} \langle 1120 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\} \langle 1120 \rangle$ ) скольжений и двойникового по системе  $\{1011\} \langle 1012 \rangle$  [5] с соотношением КНС 1:1,2:0,9 (доля двойниковых зерен — 60 %). Тензор деформации имел диагональный вид ( $e_{11} = 0,5$ ,  $e_{22} = -1,0$ ,  $e_{33} = 0,5$ , доля случайных деформаций — 15 %). В остальных 500 зернах (33,3 %) деформация осуществлялась за счет действия базисного ( $\{0001\} \langle 1120 \rangle$ ), призматического ( $\{10\bar{1}0\} \langle 1120 \rangle$ ) скольжений и двойникового по системе  $\{1121\} \langle 1126 \rangle$  [6, 13] с соотношением КНС 1:1,2:0,9 (доля двойниковых зерен — 60 %). Тензор деформации имел диагональный вид ( $e_{11} = 0,5$ ,  $e_{22} = 0,5$ ,  $e_{33} = -1,0$ , доля случайных деформаций — 15 %). Сочетание таких тензоров деформации также обусловлено взаимно перпендикулярными направлениями ударов бойков по боковой поверх-

ности прутков. Суммарная деформация прутков после трех этапов РК составила 2,77.

В таблице приведены значения ориентационных факторов, рассчитанных из (1) – (2), для основных систем деформаций, обеспечивающих формоизменение прутков сплава в процессе РК. Видно, что с понижением температуры деформации и увеличением суммарной истинной деформации ориентационные факторы базисного скольжения и систем двойникового уменьшаются, а ориентационные факторы призматического скольжения возрастают. Разность в ориентационных факторах ( $\Delta M$ ) между режимами РК и начальным состоянием сплава характеризует изменение активности систем деформаций в зависимости от изменения параметров обработки.

На рис. 4 приведены значения  $\Delta M$  по режимам деформации сплава. Отрицательные величины  $\Delta M$  указывают на рост активизации соответствующей системы деформации, положительные, напротив, — на ее понижение. Абсолютные значения  $\Delta M$  показывают степень этих эффектов.

РК активизирует в сплаве базисное скольжение и все исследуемые системы двойникового. Вместе с тем действие призматического скольжения затруднено. С ростом суммарной истинной деформации и понижением температуры активность базисного скольжения практически не меняется, активность же действующих систем двойникового возрастает, что согласуется с микроструктурными данными [5]. Результаты моделирования текстурообразования при РК также подтверждают рост активности систем двойникового при переходе от 1-го ко 2-му и 3-му режимам деформирования.

Таким образом, проведенные исследования показали, что РК магниевых сплавов МА2-1пч в диапазоне температур  $350 - 400^\circ\text{C}$  и суммарных истинных деформаций 0,58 – 2,77 превращает начальную острую призматическую текстуру в рассеянную, состоящую из базисных и наклонных к оси деформирования базисных ориентировок, степень рассеяния которых возрастает с ростом суммарной деформации и понижением температуры деформирования. Результаты моделирования текстур в рамках термоактивационной модели и анализ ориентационных факторов действующих систем деформации свидетельствуют, что такое изменение текстуры вызвано активизацией базисного скольжения и ряда систем двойникового и затрудненностью действия призматического скольжения. Исследования текстуры и выявленные механизмы деформации сплава дают дополнительную информацию для объяснения наблюдаемого эффекта повышения его механических свойств в процессе РК.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Радюченко Ю. С.** Ротационная ковка. Обработка деталей на ротационно- и радиально-обжимных машинах. — М.: МАШГИЗ, 1962. — 186 с.
2. **Grosman F., Piela A.** Metal flow in the deformation gap at primary swaging / *Journal of Materials Processing Technology*. 1996. Vol. 56. P. 404 – 411.
3. **Русин Н. М.** Изменение структуры магниевого сплава AM60 + 0,3 % TiC при ротационной ковке / *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2008. № 3. С. 46 – 51.
4. **Gan W., Huang Y., Wang R., Wang G., Srinivasan A., et al.** Microstructures and mechanical properties of pure Mg processed by rotary swaging / *Materials and Design*. 2014. Vol. 63. P. 83 – 88.
5. **Мартыненко Н. С., Лукьянова Е. А., Серебряный В. Н., Горшенков М. В., Морозов М. М. и др.** Влияние ротационнойковки на структуру, текстуру и механические свойства промышленного магниевого сплава МА2-1пч / *Технология легких сплавов*. 2016. № 4. С. 68 – 76.
6. **Knauer E., Freudenberg J., Marr T., Kauffmann A., Schultz L.** Grain Refinement and Deformation Mechanisms in Room Temperature Severe Plastic Deformed Mg-AZ31 / *Metals*. 2013. Vol. 3. P. 283 – 297.
7. **Gan W., Huang Y., Wang R., Zhong Z., Hort N., et al.** Bulk and local textures of pure magnesium processed by rotary swaging / *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1. P. 341 – 345.
8. **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.
9. **Серебряный В. Н., Добаткин С. В., Копылов В. И.** Влияние текстуры и микроструктуры на механические свойства сплава МА2-1 после равноканального углового прессования / *Технология легких сплавов*. 2009. № 3. С. 28 – 35.
10. **Вальтер К., Куртасов С., Никитин А., Торина Е.** Моделирование текстур деформации в высокотемпературном кварце / *Физика земли*. 1993. № 6. С. 45 – 48.
11. **Куртасов С. Ф.** Методика моделирования текстур деформации / *Заводская лаборатория*. 1993. Т. 59. № 11. С. 31 – 34.
12. **Мельников К. Е., Серебряный В. Н.** Методика моделирования текстур деформаций материалов с различными типами структур / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 6. С. 39 – 42.
13. **Stanford N.** Observation of  $\{11\bar{2}1\}$  twinning in a Mg-based alloy / *Philos. Mag. Lett.* 2008. Vol. 88. P. 379 – 386.

## REFERENCES

1. **Radyuchenko Yu. S.** Rotary swaging. Processing of parts on rotational and radial-crimping machines. — Moscow: MASHGIZ, 1962. — 186 p. [in Russian].
2. **Grosman F., Piela A.** Metal flow in the deformation gap at primary swaging / *Journal of Materials Processing Technology*. 1996. Vol. 56. P. 404 – 411.
3. **Rusin N. M.** Change in the structure of the magnesium alloy AM60 + 0.3% TiC with rotary swaging / *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2008. N 3. P. 46 – 51 [in Russian].
4. **Gan W., Huang Y., Wang R., Wang G., Srinivasan A., et al.** Microstructures and mechanical properties of pure Mg processed by rotary swaging / *Materials and Design*. 2014. Vol. 63. P. 83 – 88.
5. **Martynenko N. S., Lukyanova E. A., Serebryany V. N., Gorshenkov M. V., Morozov M. M., et al.** The rotary swaging effect on structure, texture and mechanical properties of the manufactured magnesium alloy MA2-1hp / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2016. N 4. P. 68 – 76 [in Russian].
6. **Knauer E., Freudenberg J., Marr T., Kauffmann A., Schultz L.** Grain Refinement and Deformation Mechanisms in Room Temperature Severe Plastic Deformed Mg-AZ31 / *Metals*. 2013. Vol. 3. P. 283 – 297.
7. **Gan W., Huang Y., Wang R., Zhong Z., Hort N., et al.** Bulk and local textures of pure magnesium processed by rotary swaging / *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1. P. 341 – 345.
8. **Kurtasov S. F.** Quantitative rolling texture analysis of the materials having cubic symmetry of crystal lattice / *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2007. Vol. 73. N 7. P. 41 – 44 [in Russian].
9. **Serebryany V. N., Dobatkin S. V., Kopylov V. I.** Texture and microstructure effect on mechanical properties of the MA2-1 alloy after equal channel angular pressing / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2009. N 3. P. 28 – 35 [in Russian].
10. **Val'ter K., Kurtasov S., Nikitin A., Torina E.** Deformation texture simulation in a high-temperature quartz / *Fizika zemli*. 1993. N 6. P. 45 – 48 [in Russian].
11. **Kurtasov S. F.** Deformation texture simulation technique / *Zavodskaya laboratoriya*. 1993. Vol. 59. N 11. P. 31 – 34 [in Russian].
12. **Mel'nikov K. E., Serebryany V. N.** Method of modeling of the deformation textures of materials with different types of structures / *Zavod. Labor. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 6. P. 39 – 42 [in Russian].
13. **Stanford N.** Observation of  $\{11\bar{2}1\}$  twinning in a Mg-based alloy / *Philos. Mag. Lett.* 2008. Vol. 88. P. 379 – 386.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-32-35

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕРОВНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ<sup>1</sup>

© **Михаил Иванович Душин, Кирилл Игоревич Донецкий, Роман Юрьевич Караваев, Александр Алексеевич Платонов**

ВИАМ, Москва, Россия; e-mail: doneckijki@viam.ru

*Статья поступила 24 октября 2017 г.*

Увеличение габаритов и количества изготавливаемых из полимерных композиционных материалов (ПКМ) элементов конструкций летательных аппаратов потребовало поиска новых энергосберегающих и менее затратных безавтоклавных технологий. Одна из них — вакуумная инфузия. Ее использование неизбежно приводит к образованию поверхности неровной формы, что не позволяет определить истинную толщину стандартными способами, а это в свою очередь влияет на определение физико-механических свойств материала. Представлены результаты измерения плотности углепластиков гидростатическим взвешиванием для вычисления истинной толщины материалов, объемного содержания связующего и пористости. Предложенный метод пригоден также и для ПКМ на основе стораемых армирующих материалов типа органопластиков, гибридных и других материалов, которые не могут быть подвергнуты выжиганию для определения содержания связующего.

**Ключевые слова:** ПКМ; вакуумная инфузия; истинная толщина образцов; пористость; плотность; содержание связующего; наполнитель; поверхность.

## STUDY OF THE SAMPLES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH AN UNEVEN SURFACE USING HYDROSTATIC WEIGHING

© **Mikhail I. Dushin, Kirill I. Donetski, Roman Yu. Karavaev, Alexandr A. Platonov**

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russia; e-mail: doneckijki@viam.ru

*Submitted October 24, 2017.*

An increase in the size and the number of the elements of the aircraft structures made of polymer composite materials (PCM) required the search for new energy-saving and less expensive non-autoclave technologies. The use of one of them, vacuum infusion, inevitably leads to formation of an uneven surface, thus inhibiting determination of the true thickness by standard methods, and, in turn, affects determination of the physical and mechanical properties of the material. The results of measuring density of carbon plastics by hydrostatic weighing are presented to calculate the true thickness of materials, volume content of binder and porosity. The developed method is also suitable for PCMs based on combustible reinforcing materials like organic plastics, hybrid and other materials that cannot be subjected to burning-off to determine the binder content..

**Keywords:** polymer composite materials; vacuum infusion; true thickness of samples; porosity; density; binder content; filler; surface.

Оптимизация и минимизация массы летательных аппаратов за счет применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) взамен металла потребовали разработки новых высокопрочных и высокомодульных волокон и связующих, способных обеспечить качество и надеж-

ность работы конструкций в экстремальных условиях их эксплуатации (высокие скорости полета, многократно повторяющиеся пиковые нагрузки, часто меняющиеся перепады температур и др.) [1 – 5].

Новые энергосберегающие технологические решения вместо традиционно используемой в авиации технологии автоклавного формования из препрегов позволили увеличить объем и особенно габариты изготавливаемых элементов кон-

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13.2 «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).



струкций (отсеков фюзеляжа, частей крыла и оперения и др.). Широкое применение нашли методы изготовления деталей из ПКМ посредством нагнетания связующего в герметичную форму с вложенным пакетом сухого армирующего наполнителя (преформой) (LCM-методы — Liquid Composite Molding). Пакет может представлять собой как послойную укладку слоев ткани, послойную оплетку оснастки с различными схемами армирования (плетеная преформа) или объемно-армирующую преформу (цельнотканая преформа) [6]. LCM-методы подразделяются на: пропитку под давлением (RTM — Resin Transfer Molding); вакуумную пропитку (VaRTM — Vacuum assisted RTM); пропитку пленочным связующим (RFI — Resin Film Infusion) [7 – 10].

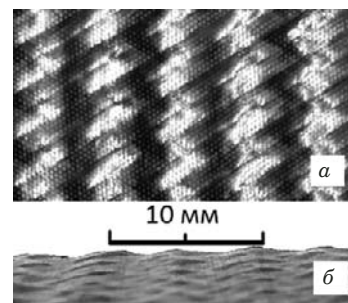
Пропитка под давлением предусматривает наличие двух жестких половин герметичной оснастки — пуансона и матрицы, что позволяет использовать связующее одновременно при избыточном (до 15 кг/см<sup>2</sup>) давлении и вакууме [11 – 14]. RTM-метод обеспечивает получение изделий требуемой толщины с гладкими наружными поверхностями и малой пористости. Постоянство толщины стенки при заданном соотношении содержания связующего и малой пористости пластика позволяет сохранить диэлектрические характеристики обтекателя в любых условиях его эксплуатации.

При изготовлении изделий методами вакуумной инфузии и пропитки пленочным связующим верхнюю часть жесткой оснастки заменяют эластичным пуансоном в виде вакуумной пленки, что значительно (на 40 %) снижает стоимость оснастки. Замена жесткой части на эластичную пленку дала возможность изменить направление движения связующего при пропитке с продольного, как при пропитке под давлением (вдоль уложенных слоев), на поперечное, что во много раз сократило время пропитки и одновременно позволило увеличить габариты изготавливаемых изделий. Однако использование эластичной пленки ограничило давление пропитки до вакуумного, что может привести к высокой пористости, увеличению массы, избытку связующего в пластике.

Методы жидкостного формования относятся к наиболее простым и дешевым и широко используются при изготовлении изделий, к которым не предъявляются повышенные требования по содержанию связующего, весовым и прочностным характеристикам, пористости (шлюпки, яхты, рыболовные суда и др.) [15].

При использовании технологии безавтоклавного формования углепластиков существует проблема определения истинной толщины образцов.

Пластик, изготовленный на основе плетеной преформы из волокна 50К (а), и профиль его поверхности (б)



Вместе с тем знание ее необходимо при проведении испытаний изделий на растяжение, сжатие, изгиб и сдвиг.

Изделия, изготовленные без применения гладких полированных прокладок — цулаг (особенно сложной формы), имеют неровную наружную поверхность, что не позволяет определить их истинную толщину инструментально. Толщина нарезанных из таких изделий образцов для физико-механических испытаний, измеренная по выступающим неровностям поверхности, будет больше истинной, что, естественно, отразится на полученных результатах (данных по прочности при растяжении, сжатии, сдвиге, толщине монослоя наполнителя, объемному содержанию связующего, пористости пластика). Так, в случае пластиков, изготовленных методом вакуумной инфузии на основе плетеных преформ с использованием жгутов высокого номинала (например, 50К, т.е. 50 000 моноволокон в одном жгуте), разнотолщинность материала, измеренная точечным микрометром, в одном образце может достигать 0,5 мм (см. рисунок).

Цель работы — определение плотности материалов методом гидростатического взвешивания для нахождения истинной толщины углепластиков, изготовленных методом вакуумной инфузии.

Исследовали плоские образцы (плиты) ПКМ, изготовленные инфузионным методом с использованием углеродной однонаправленной ткани. В качестве пропитывающего состава применяли связующее марки ВСЭ-21 [16]. Сборку технологического пакета и пропитку связующим преформы сухих заготовок ткани проводили на обогреваемой нижней части пресс-формы установки МК-3 размером 400 × 400 мм [17]. С наружной стороны образца имели неровную поверхность — отпечаток от жесткой сетки для распределения связующего по поверхности преформы, а также от структуры используемой ткани. Истинную толщину образца определяли с использованием данных о плотности материала, полученных с по-

мощью метода гидростатического взвешивания [18].

Плотность  $\rho_{пл}$  рассчитывали по формуле

$$\rho_{пл} = \frac{A\rho_B^{t^{\circ}}}{A-B}, \quad (1)$$

где  $A, B$  — массы образца в воздухе и воде, г;  $\rho_B^{t^{\circ}}$  — плотность воды при температуре испытания, г/см<sup>3</sup>.

Алгоритм метода следующий: изготовленную плиту размечают и разрезают на образцы для физико-механических испытаний. Перед определением плотности гидростатическим взвешиванием длину и ширину образцов размером 20 × 20 мм измеряют с помощью электронного микрометра до четвертого знака, затем рассчитывают их площадь. Далее определяют толщину образцов посредством деления объема вытесненной воды (объема образца) на его площадь. При этом для получения истинного объема разность  $A - B$  делят на плотность воды, определенную при температуре испытаний (например, при температуре 16 °С плотность воды составляет 0,99894 г/см<sup>3</sup>). Полученную толщину пластика (среднюю всех образцов для гидростатического взвешивания) используют в дальнейшем при расчете площади сечения образцов при испытании на растяжение, сжатие, изгиб и сдвиг.

Исходя из количества слоев ткани в образце, рассчитывали толщину монослоя в пластике и теоретический объем связующего в нем по формуле:

$$V_0 = 1 - \frac{P_{тк}}{\delta_m \gamma_B} \cdot 10^{-4}, \quad (2)$$

где  $P_{тк}$  — поверхностная плотность 1 м<sup>2</sup> ткани, г/м<sup>2</sup>;  $\delta_m$  — толщина монослоя в пластике, см;  $\gamma_B$  — плотность волокна ткани, г/см<sup>3</sup>.

Как известно, определение объемной доли наполнителя и пористости углепластиков [19] требует длительного (12 – 15 ч) выжигания образцов при температуре 395 ± 5 °С до постоянной массы, что значительно увеличивает время исследований. Кроме того, выжигание может привести к улетучиванию наполнителя или образованию кокса остатков связующего, что исказит получаемые результаты.

Поэтому при определении пористости использовали экспресс-метод, сводящийся к расчету теоретической плотности пластика. При этом учитывали его плотность ( $\rho_{пл}$ ), полученную гидростатическим взвешиванием, и теоретическую (безпористую) плотность ( $\rho_T$ ), рассчитанную по

объемному содержанию наполнителя и связующего и их плотности по формуле:

$$\rho_T = \gamma_B - V_0(\gamma_B - \gamma_{св}), \quad (3)$$

где  $\gamma_B$  и  $\gamma_{св}$  — плотности волокна армирующего наполнителя и связующего, г/см<sup>3</sup>;  $V_0$  — теоретическая объемная доля связующего.

Зная истинную и теоретическую плотности пластика, объемную долю пор (пористость)  $V_{п}$  рассчитывали по формуле:

$$V_{п} = (1 - \rho_{пл}/\rho_T) \cdot 100 \%. \quad (4)$$

Видно, что предлагаемый экспресс-метод требует только определения плотности пластика гидростатическим взвешиванием и знания поверхностной плотности наполнителя, плотностей волокна и связующего.

Разброс толщин образцов, измеренных гидростатическим взвешиванием и с помощью точечного микрометра, составил 0,02 – 0,06 мм, что подтверждает правильность выбранного подхода.

В результате получили следующие усредненные данные: объемное содержание волокна — 63,4 %; плотность углепластика (гидростатическое взвешивание) — 1,5689 г/см<sup>3</sup>; толщина монослоя — 0,176 мм; теоретическая плотность — 1,594 г/см<sup>3</sup>; пористость углепластика — 1,57 % (по техническим требованиям на разрабатываемый материал не более 2 %). Видно, что плотность, определенная с помощью гидростатического взвешивания, отличается от теоретической. Это объясняется тем, что последняя учитывает лишь два компонента (связующее и углеродный наполнитель), а первая — еще и пористость.

Таким образом, если при определении толщины образца с неровной поверхностью использовать результат измерения обычным микрометром, то, исходя из толщины монослоя, полученного делением толщины образца на количество слоев, теоретическая плотность будет меньше найденной с помощью гидростатического взвешивания, что явно ошибочно. Предложенный метод позволяет оценивать значение пористости, основываясь на истинной толщине образца. Способ вакуумной инфузии при изготовлении конструкций из ПКМ получает все более широкое распространение. Экспресс-метод определения толщины, объемного содержания связующего и пористости в образцах пластика с неровной наружной поверхностью требует лишь знания поверхностной плотности наполнителя и плотностей волокон и связующего.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Каблов Е. Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7 – 17.
2. **Каблов Е. Н.** России нужны материалы нового поколения / *Редкие земли*. 2014. № 3. С. 8 – 13.
3. **Каблов Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1(34). С. 3 – 33.
4. **Каблов Е. Н.** Контроль качества материалов — гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники / *Авиационные материалы и технологии*. 2001. № 1. С. 3 – 8.
5. **Каблов Е. Н.** Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи / *Авиационные материалы: избр. тр. ВИАМ 1932 – 2002*. — М.: МИСИС-ВИАМ, 2002. С. 23 – 47.
6. **Донецкий К. И., Раскутин А. Е., Хиллов П. А., Лукьяненко Ю. В., Белинис П. Г., Коротыгин А. А.** Объемные текстильные преформы, используемые при изготовлении полимерных композиционных материалов (обзор) / *Труды ВИАМ*. 2015. № 9. Ст. 10. On-line: <http://www.viam-works.ru>.
7. **Rudd C. D., Long A. C., Kendall K. N. and Mangin C. G. E.** *Liquid Moulding Technologies*. — Woodhead Publishing and SAE International, 1997.
8. **Душин М. И., Чурсова Л. В., Хрульков А. В., Коган Д. И.** Особенности изготовления полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии / *Вопросы материаловедения*. 2013. № 3. С. 33 – 40.
9. **Платонов А. А., Коган Д. И., Душин М. И.** Изготовление трехмерных ПКМ методом пропитки плочным связующим / *Пластические массы*. 2013. № 6. С. 56 – 61.
10. **Душин М. И., Хрульков А. В., Мухаметов Р. Р., Чурсова Л. В.** Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 1. С. 18 – 27.
11. **Душин М. И., Мухаметов Р. Р., Платонов А. А., Меркулова Ю. И.** Исследование фильтрационных характеристик армирующих наполнителей и связующих при разработке технологии безавтоклавного формования полимерных композиционных материалов / *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 2. С. 22 – 25.
12. **Душин М. И., Хрульков А. В., Караваев Р. Ю.** Пути снижения пористости при изготовлении изделий из ПКМ безавтоклавными методами / *Вопросы материаловедения*. 2015. № 2. С. 86 – 96.
13. **Душин М. И., Донецкий К. И., Караваев Р. Ю.** Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ / *Труды ВИАМ*. 2016. № 6(42). Ст. 08. On-line: <http://www.viam-works.ru>.
14. **Донецкий К. И., Караваев Р. Ю., Цыбин А. И., Вешкин Е. А., Михалдыкин Е. С.** Конструкционный стеклопластик для изготовления элементов шпунтовых ограждений / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 3. С. 56 – 64.
15. **Мухаметов Р. Р., Ахмадиева К. Р., Ким М. А., Бабин А. Н.** Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3. С. 260 – 265.
16. **Душин М. И., Платонов А. А., Караваев Р. Ю., Меркулова Ю. И.** Параметры, определяющие режимы пропитки армирующих наполнителей ПКМ связующими / *Вопросы материаловедения*. 2015. № 3. С. 150 – 159.
17. **ГОСТ 15139–69.** Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 18 с.
18. **ГОСТ 28006–88.** Лента углеродная конструкционная. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 15 с.

## REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Strategic directions of development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030 / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 5. P 7 – 17 [in Russian].
2. **Kablov E. N.** Russia needs materials of a new generation / *Redkie Zemli*. 2014. N 3. P 8 – 13 [in Russian].
3. **Kablov E. N.** Innovative developments FSUE “VIAM” SSC RF on the implementation of “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing until 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P 3 – 33 [in Russian].
4. **Kablov E. N.** Quality control of materials is a guarantee of safety in the operation of aviation equipment / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2001. N 1. P 3 – 8.
5. **Kablov E. N.** Aviation materials science in the XXI century. Prospects and tasks / *Aviation materials: collected works of VIAM 1932 – 2002*. — Moscow: MISIS-VIAM, 2002. P 23 – 47 [in Russian].
6. **Doneckij K. I., Raskutin A. E., Hilov P. A., Luk'yanenko Yu. V., Belinis P. G., Korotygin A. A.** Volumetric textile preforms used in the manufacture of polymer composite materials (review) / *Trudy VIAM*. 2015. N 9. St. 10. On-line: <http://www.viam-works.ru> [in Russian].
7. **Rudd C. D., Long A. C., Kendall K. N. and Mangin C. G. E.** *Liquid Moulding Technologies*. — Woodhead Publishing and SAE International, 1997.
8. **Dushin M. I., Chursova L. V., Hrul'kov A. V., Kogan D. I.** Features of manufacturing polymeric composite materials by the method of vacuum infusion / *Vopr. Materialoved.* 2013. N 3. P 33 – 40 [in Russian].
9. **Platonov A. A., Kogan D. I., Dushin M. I.** Production of three-dimensional PCM by the method of impregnation with a film binder / *Plast. Massy*. 2013. N 6. P 56 – 61 [in Russian].
10. **Dushin M. I., Hrul'kov A. V., Muhametov R. R., Chursova L. V.** Peculiarities of manufacturing products from PCM by the method of impregnation under pressure / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 1. P 18 – 27 [in Russian].
11. **Dushin M. I., Muhametov R. R., Platonov A. A., Merkulo-va Yu. I.** Investigation of filtration characteristics of reinforcing fillers and binders in the development of technology of non-autoclave molding of polymeric composite materials / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2013. N 2. P 22 – 25 [in Russian].
12. **Dushin M. I., Hrul'kov A. V., Karavaev R. Yu.** Ways to reduce porosity in the manufacture of products from PCM by non-autoclave methods / *Vopr. Materialoved.* 2015. N 2. P 86 – 96 [in Russian].
13. **Dushin M. I., Doneckij K. I., Karavaev R. Yu.** Determination of the reasons for the formation of porosity in the manufacture of PCM / *Trudy VIAM*. 2016. N 6(42). St. 08. On-line: <http://www.viam-works.ru> [in Russian].
14. **Doneckij K. I., Karavaev R. Yu., Cybin A. I., Veshkin E. A., Mihaldykin E. S.** Structural fiberglass for manufacturing sheet piling elements / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N 3. P 56 – 64 [in Russian].
15. **Muhametov R. R., Ahmadiyeva K. R., Kim M. A., Bab- in A. N.** Melt Binders for Advanced Manufacturing Methods for New Generation PCM / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 5. P 260 – 265 [in Russian].
16. **Dushin M. I., Platonov A. A., Karavaev R. Yu., Merkulo-va Yu. I.** Parameters determining the modes of impregnation of reinforcing fillers with PCM binding agents / *Vopr. Materialo- ved.* 2015. N 3. P 150 – 159 [in Russian].
17. **GOST 15139–69.** *Plastics. Methods for determining the density (bulk mass)*. — Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1988. — 18 p. [in Russian].
18. **GOST 28006–88.** *Tape carbon structural. Technical condi- tions*. — Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1989. — 15 p. [in Russian].



DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-36-38

## РАСЧЕТ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБТЕКАТЕЛЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МАТЕРИАЛА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ

© **Виталий Петрович Крылов**

ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина, г. Обнинск, Россия; e-mail: info@technologiya.ru

*Статья поступила 13 февраля 2018 г.*

Представлены результаты оценки влияния воды на частотные радиотехнические характеристики системы антенна — обтекатель. Задачу прохождения плоской волны через стенку антенного обтекателя решали с использованием электродинамической модели. При этом материал стенки представляли как многокомпонентную смесь. В качестве материала стенки обтекателя исследовали кварцевую керамику, в порах которой вода находилась в жидком состоянии. Вода, имея на сверхвысоких частотах высокую диэлектрическую проницаемость и большую величину диэлектрических потерь по сравнению с материалом стенки обтекателя, значительно искажает поле падающей волны. Воду представляли как дополнительный компонент, равномерно распределенный по толщине в порах кварцевой керамики. Проведенные модельные расчеты показали, что наличие влаги в материале стенки приводит не только к уменьшению коэффициента прохождения электромагнитной волны сквозь нее, но и к заметным сдвигам по частоте радиотехнических характеристик системы антенна — обтекатель.

**Ключевые слова:** пористый материал; кварцевая керамика; влияние воды; диэлектрическая проницаемость; антенный обтекатель; многокомпонентная смесь.

## CALCULATION OF RADIO ENGINEERING CHARACTERISTICS OF THE RADOME FROM THE MULTICOMPONENT MATERIAL IMPREGNATED WITH WATER

© **Vitaly P. Krylov**

A. G. Romashin ORPE “Technologiya”, Obninsk, Russia; e-mail: info@technologiya.ru

*Submitted February 13, 2018.*

Using for the solution of a problem of passing of a flat wave through a wall of an antenna radome electrodynamic model and representing wall material as multicomponent mix, assessment of influence of water on frequency radio engineering characteristics of the antenna radome system is carried out. Water, having at ultrahigh frequencies high dielectric permeability and big size of dielectric losses in comparison with radome wall material, considerably distorts the field of the falling wave at hit on a surface or in a radome wall body. As material of a wall of a radome the quartz ceramics with the time filled with air was considered. It is experimentally defined that water is in a material time in liquid state. Water was represented how the additional component which is evenly distributed on thickness in a time to quartz ceramics. The carried-out model calculations showed that introduction of water to material of a wall of a radome leads not only to reduction of level of coefficient of passing of an electromagnetic wave through a wall, but also to noticeable shifts on the frequency of radio engineering characteristics of the antenna-radome system.

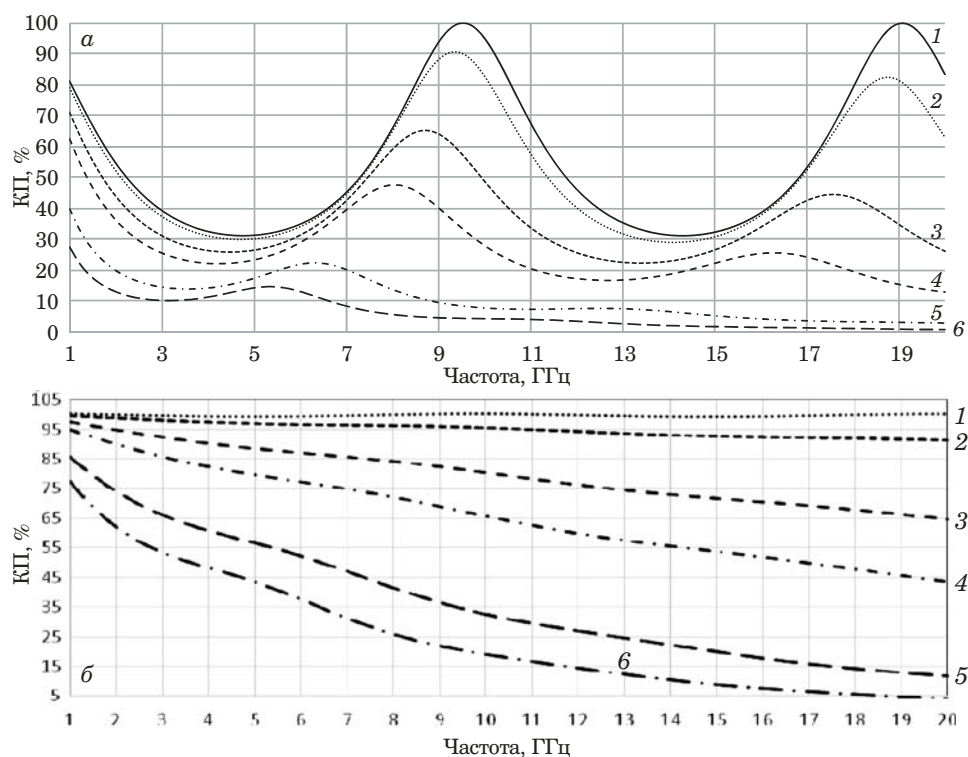
**Keywords:** porous material; quartz ceramics; water influence; dielectric constant; radome; multicomponent mix.

Влияние свободной воды на частотные радиотехнические характеристики системы антенна — обтекатель исследовали с использованием методов физической оптики [2] и модельных представлений (электродинамическая модель) прохождения плоской волны через пластину из многокомпонентного материала (в нашем случае — увлажненной кварцевой керамики) [3].

Кварцевую керамику представляли как двухкомпонентный материал, состоящий из диоксида кремния и воды. Предполагали, что вода равномерно распределена по объему материала и находится в жидком состоянии [4].

По сравнению с материалом стенки антенного обтекателя содержащаяся в нем вода на сверхвысоких частотах имеет высокие диэлектриче-





**Рис. 1.** Частотные зависимости КП  $TE$ - (а) и  $TM$ -волн (б) через пластину с объемным содержанием воды 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4), 3 (5) и 5 % (6)

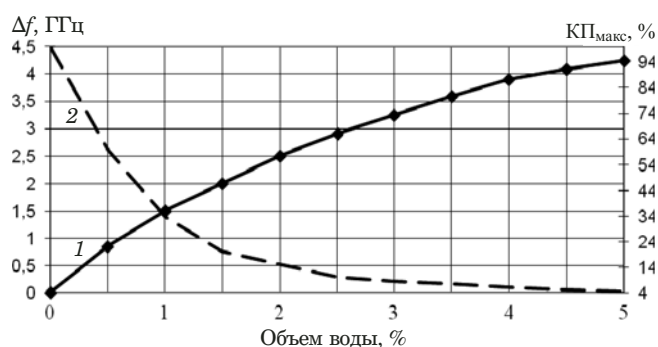
ские проникаемость и потери, что существенно искажает поле падающей волны [1].

На рис. 1 представлены расчетные частотные зависимости коэффициента прохождения (КП) поляризованных  $TE$ - и  $TM$ -волн (вектор электрического поля перпендикулярен и лежит в плоскости падения соответственно) через плоскую пластину из кварцевой керамики (угол падения —  $60^\circ$ ) с различным объемным содержанием воды. (Угол падения волны на пластину выбирают обычно таким, чтобы он был близок к среднему углу падения волны на поверхность обтекателя.)

Видно, что в случае  $TE$ -волны максимумы кривых, соответствующие полуволновой и волновой (частоты 9,5 и 19 ГГц) резонансным электрическим толщинам пластины, с ростом объемного содержания воды уменьшаются и сдвигаются по частоте (см. рис. 1, а).

Зависимости для  $TM$ -волны (см. рис. 1, б) значительно отличаются и не носят выраженного резонансного характера. КП при увеличении концентрации воды монотонно уменьшается. Отсутствие резонансного характера связано с близостью выбранного угла падения плоской волны ( $60^\circ$ ) к углу Брюстера для  $TM$ -поляризации.

На рис. 2 приведены расчетные зависимости частотного сдвига и величины максимума КП ( $KP_{\max}$ )  $TE$ -волны от объемного содержания воды в материале. Видно, что с увеличением концентрации влаги  $KP_{\max}$  уменьшается. Это объясняется большим значением тангенса угла диэлектрических потерь воды. Из-за большей ди-

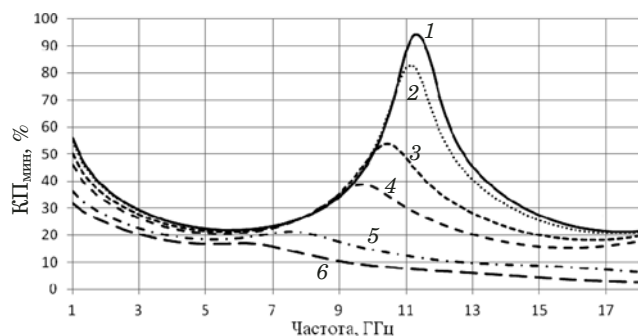


**Рис. 2.** Зависимости частотного сдвига  $\Delta f$  (1) и величины  $KP_{\max}$  (2) от объема впитанной воды (резонансная частота 9,5 ГГц)

электрической проникаемости воды по сравнению с материалом пластины наблюдается значительный сдвиг  $KP_{\max}$  по частоте. Причем даже при объемном содержании воды 0,1 % сдвиг составляет существенную величину (250 МГц), что превосходит полосу пропускания узкополосных систем наведения.

Далее расчеты проводили для  $E$ -поляризации падающей волны (вектор электрического поля лежит в плоскости поворота обтекателя в горизонтальной плоскости).

На рис. 3 представлены частотные зависимости минимального КП ( $KP_{\min}$ ) для всех углов поворота относительно антенны ( $\pm 60^\circ$ ) узкополосного однослойного обтекателя (в форме оживала, удлинение — 2,5, диаметр — 200 мм) со стенкой из кварцевой керамики (диэлектрические харак-

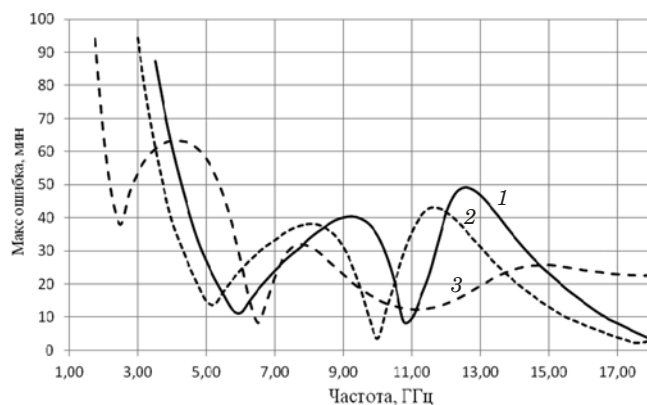


**Рис. 3.** Частотные зависимости  $KP_{\min}$  обтекателя из кварцевой керамики при содержании впитанной воды 0 (1), 0,1 (2), 0,3 (3), 1 (4), 3 (5) и 5 % (6)

теристики такие же, как и для пластины). Видно, что как и в случае пластины с увеличением объема впитанной влаги наблюдаются уменьшение КП и частотный сдвиг его пика.

На рис. 4 приведены частотные зависимости максимальной ошибки для всех углов поворота обтекателя со стенкой из кварцевой керамики. Видно, что с увеличением объема впитанной воды резонансные свойства оболочки меняются: наблюдается значительный частотный сдвиг минимума ошибки как в области половины, так и четверти (11 и 5,5 ГГц соответственно) волнового значения электрической толщины стенки обтекателя.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение количества впитанной воды уменьшает КП обтекателя, приводит к изменению электрической толщины стенки оболочки и сдвигу положения минимумов ошибки обтекателя по частоте. Падение КП определяется большим значением тангенса угла диэлектрических потерь воды, а частотные сдвиги — высоким значением ее диэлектрической проницаемости.



**Рис. 4.** Частотные зависимости максимальной ошибки обтекателя из кварцевой керамики при содержании впитанной воды 0 (1), 0,1 (2) и 5 % (3)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гуртовник И. Г., Спортсмен В. Н. Стеклопластики радиотехнического назначения. — М.: Химия, 1987. — 160 с.
2. Крылов В. П., Подольхов И. В., Ромашин В. Г. Определение амплитуды трактовой волны приемной антенны в присутствии рассеивающего тела / Радиотехника. 2002. № 11. С. 41 – 44.
3. Суздальцев Е. И. Свойства кварцевой керамики / Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 7 – 8. С. 21 – 34.
4. Гусев Ю. А. Основы диэлектрической спектроскопии. Учебное пособие. — Казань: КГУ, 2008. — 112 с.

## REFERENCES

1. Gurtovnik I. G., Sportsmen V. N. Fibreglasses of radio engineering appointment. — Moscow: Khimiya, 1987. — 160 p. [in Russian].
2. Krylov V. P., Podol'khov I. V., Romashin V. G. Determination of amplitude of a tractovy wave of the reception antenna in the presence of the disseminating body / Radiotekhnika. 2002. N 11. P. 41 – 44 [in Russian].
3. Suzdal'tsev E. I. Properties of quartz ceramics / Ogneupory Tekhn. Keram. 2009. N 7 – 8. P. 21 – 34 [in Russian].
4. Gusev Yu. A. Fundamentals of dielectric spectroscopy. — Kazan': KGU, 2008. — 112 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-39-43

## ДИАГНОСТИКА УЗЛОВ АВИАЦИОННЫХ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, ОМЫВАЕМЫХ СМАЗОЧНЫМ МАСЛОМ, ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА ПРОБЫ СМЫВА С ДИАГНОСТИЧЕСКОГО СЛОЯ ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТА

© Виктор Григорьевич Дроков<sup>1</sup>, Виктор Владиславович Дроков<sup>1</sup>, Владимир Валерьевич Мурыщенко<sup>1</sup>, Фарит Ибраевич Мухутдинов<sup>2</sup>, Юрий Дмитриевич Скудаев<sup>1</sup>, Виталий Фердинандович Халиуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета, г. Иркутск, Россия; e-mail: dtech.skudaev@yandex.ru

<sup>2</sup> АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь, Россия.

*Статья поступила 15 ноября 2017 г.*

Для повышения степени очистки масла в авиационных газотурбинных двигателях устанавливают тонкоячеистые одноразовые фильтроэлементы типа QA-07930-01 с диагностическим слоем в виде ленты из нетканого материала, которую можно снимать с фильтра, не прекращая его эксплуатацию, и получать информацию о накапливаемых на фильтре частицах изнашивания с интервалом через 200 ч. Для сбора диагностической информации разработаны методика и устройство извлечения частиц. Установлено, что первый смыв с ленты по количеству и составу частиц наиболее показателен для достоверной оценки технического состояния двигателя по параметрам частиц изнашивания. При этом полное время подготовки пробы к анализу, включая смыв, отстаивание, обработку в ультразвуковой ванне, составляет 90 мин. Представлены результаты оценки технического состояния маслосистемы двигателей ПС-90А, оснащенных фильтроэлементом с диагностическим слоем и без него. Полученные данные свидетельствуют, что фильтроэлемент QA-07930-01 существенно повышает удобство обслуживания авиационных двигателей и снижает издержки при проведении диагностических исследований.

**Ключевые слова:** фильтроэлемент; диагностическая лента; частицы изнашивания; статистическая модель; газотурбинный авиационный двигатель; диагностический признак; параметры частиц изнашивания.

## DIAGNOSTICS OF THE UNITS OF AVIATION GAS TURBINE ENGINES WASHED WITH LUBE LUBRICANT ACCORDING TO THE RESULTS OF THE FLUSH SAMPLE ANALYSIS OF THE DIAGNOSTIC LAYER OF FILTER ELEMENTS

© Viktor G. Drovkov<sup>1</sup>, Viktor V. Drovkov<sup>1</sup>, Vladimir V. Muryshchenko<sup>1</sup>, Farit I. Muhutdinov<sup>2</sup>, Yuriy D. Skudaev<sup>1</sup>, Vitaly F. Khalioullin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Irkutsk State University Applied Physics Institute, Irkutsk, Russia; e-mail: dtech.skudaev@yandex.ru

<sup>2</sup> JSC ODK-Aviadvigatel, Perm, Russia.

*Submitted November 15, 2017.*

Fine mesh disposable oil filters with a service life of 600 hours and more are used in aviation engines to increase the degree of oil purification. A diagnostic layer in form of a non-woven tape attached to the filter can be removed from the filter to keep up the filter in service. Information on the wear particles accumulated on the filter can be obtained each 200 h. Technique and device used for extracting wear particles from the diagnostic layer of a filter element of the type QA-07930-01 was developed. It is shown that the first flushing from the tape by the number and composition of particles is most indicative for a reliable assessment of the technical state of the engine by the parameters of the wear particles. The total time spent for analysis, including flushing, sedimentation, and treatment in an ultrasonic bath is 90 minutes. The results of assessing the technical condition of the oil system of PS-90A engines equipped with a filter element with and without a diagnostic layer are presented. The obtained data indicate that the filter element QA-07930-01 significantly improves the convenience of servicing the aircraft engines and reduces the costs of diagnostic tests.

**Keywords:** oil filter element; diagnostic tape; wear particles; statistical model; gas-turbine aviation engine; diagnostic feature; parameters of wear particles.

При оценке технического состояния маслосистемы авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) достоверность результатов диагностики значительно повышается, если учитываются параметры частиц изнашивания при анализе пробы смыва с маслофильтра [1].

В последнее время на смену многоразовым сетчатым маслофильтрам с ячейками размером 40 – 70 мкм пришли одноразовые фильтроэлементы из нетканого материала с толщиной фильтрации 10 – 15 мкм и ресурсом 600 – 1000 ч [2].

На рис. 1 представлен фильтроэлемент QA-07930-01 с диагностическим слоем Dirt Alert фирмы PALL. При контроле технического состояния ГТД слой разрезают на две ленты [3], что дает возможность (исследуя ленты поочередно) получать диагностическую информацию согласно установленному регламенту (через 200 и 400 ч с начала эксплуатации фильтроэлемента). Затем через 600 ч исследуют смыв непосредственно с фильтроэлемента. При этом на каждой стадии диагностики фильтроэлемент может быть снова установлен в двигатель и эксплуатироваться до выработки его ресурса.

Цель работы — разработка методики извлечения частиц с фильтроэлемента, оснащенного диагностическим слоем, и оценка возможности использования полученной пробы смыва для диагностики узлов и сборочных единиц авиационных ГТД, омываемых маслом.

Для получения смыва с диагностической ленты фильтроэлемента QA-07930-01 разработали специальное лентопротяжное устройство (рис. 2). Сначала диагностическую ленту плотно наматывали на катушку, протягивали по корпусу устройства и закрепляли на второй катушке. Затем

устройство помещали в ультразвуковую ванну, предварительно на 2/3 заполненную нефрасом. После включения электродвигателя ленту с одной катушки перематывали на другую, проводя ее через нефрас и подвергая воздействию ультразвуковых колебаний. За счет кавитационных явлений частицы износа с ленты фильтроэлемента переходили в жидкость. По окончании перематки (через 20 мин, длина ленты — 3 м) устройство вынимали из ванны, осадок в нефрасе тщательно перемешивали и сливали в емкость. Далее его отстаивали, нефрас осторожно удаляли. Полученный осадок разбавляли «чистым» маслом МС-8П. Пробу помещали в ультразвуковую ванну и перемешивали в течение 20 мин. Затем она поступала для анализа на сцинтилляционный анализатор.

При контроле технического состояния узлов трения авиадвигателя по результатам анализа пробы масла использование в качестве диагностических параметров абсолютных значений содержания элементов и количества частиц изнашивания [2] невозможно, поскольку они зависят от множества факторов, которые не поддаются оценке. Необходимо также учитывать, что в исправном двигателе в пробах масла и смыва всегда в больших количествах присутствуют одноэлементные («простые») частицы [4]. С возникновением и развитием повреждения (дефекта), напротив, в пробах растет число «сложных» частиц, состоящих из двух и более элементов.

Использовали следующие основные диагностические параметры:  $V_{\text{общ}}$  — отношение общего количества «сложных» частиц к общему числу «простых» (для определенного элемента —  $V_{\text{элемент}}$ );  $R_0$ ,  $R_{\text{пр}}$ ,  $R_{\text{сл}}$  — доли количеств частиц изнашивания, содержащих определенный элемент (вклад частиц изнашивания по элементам), «простых» частиц изнашивания определенного состава

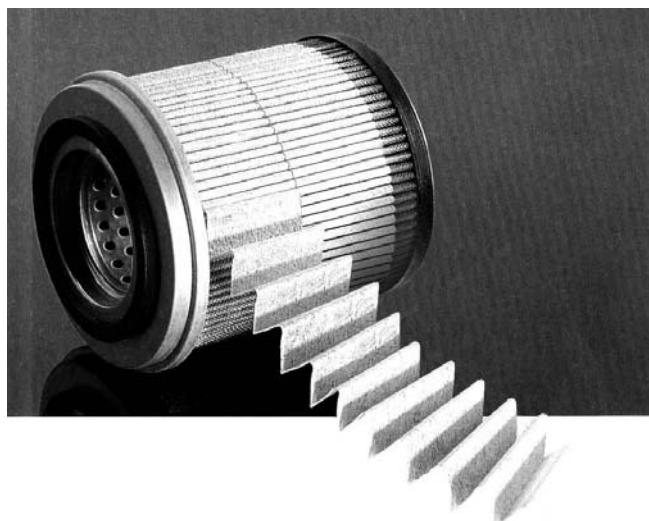


Рис. 1. Фильтроэлемент QA-07930-01 с диагностическим слоем



Рис. 2. Устройство для получения пробы смыва с диагностической ленты



(доля «простых» частиц изнашивания по элементам) и «сложных» частиц изнашивания определенного состава (доля «сложных» частиц определенного состава) в общем числе частиц изнашивания;  $G$  — количество составов «сложных» частиц.

Техническое состояние ГТД оценивали с помощью статистической эталонной модели (ЭСМ) исправного двигателя по параметрам частиц изнашивания, которые рассчитывали как количество частиц, приходящихся на 1000 зарегистрированных. Граничные значения определяли следующим образом.

Очевидно, что исправные двигатели характеризуются разбросом параметров, зависящим от качества изготовленных деталей, условий эксплуатации и др. Погрешность результатов анализа также вносит свой вклад в значение величины дисперсии  $\sigma$ . Согласно формальному сложению дисперсий

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{износа}}^2 + \sigma_{\text{анализа}}^2, \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{износа}}^2$ ,  $\sigma_{\text{анализа}}^2$  — дисперсии распределения износа двигателя и погрешности анализа.

Учитывая, что  $\sigma_{\text{износа}}^2 > \sigma_{\text{анализа}}^2$ , можно утверждать, что в диапазон результатов измерений от нуля до верхней границы  $\bar{X} + \sigma$  входит (68 + 32/2) % всех исправных двигателей (вне границы — 32 %), в диапазон  $\bar{X} + 2\sigma$  — (95 + 5/2) % (вне границы — 5 %) и в диапазон  $\bar{X} + 3\sigma$  — все 100 % исправных двигателей. Другими словами, за границей ( $\bar{X} + 3\sigma$ ) исправные двигатели практически отсутствуют ( $\bar{X}$  — среднее значение параметра, которое определяется видом функции распределения).

В табл. 1 приведена ЭСМ по параметрам частиц изнашивания исправного ГТД ПС-90А, укомплектованного фильтроэлементом QA-07930 без диагностического слоя.

Исследовали фильтроэлементы с диагностическим слоем, разделенным на две ленты (верхнюю и нижнюю), с десяти находящихся в эксплуатации двигателей ПС-90А. Интервал отбора проб составлял  $300 \pm 50$  ч (при наработке 300 ч снимали верхнюю диагностическую ленту, через 600 ч — нижнюю, а после 900 – 1000 ч — сам фильтр и анализировали смыв непосредственно с фильтра).

С каждой ленты осуществляли по три последовательных смыва. Наибольшее количество частиц износа фиксировали в первом смыве (в ходе подготовки к анализу его приходилось разбавлять более чем в 10 раз). Во втором (разбавление в 3 – 4 раза) и третьем (без разбавления) частиц наблюдали значительно меньше. Также для каж-

дой ленты анализировали суммарный смыв (от каждого из трех смывов брали по 3 мл, сливали в одну емкость, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин) на сцинтилляционном анализаторе. Результаты приведены в табл. 2 и 3.

**Таблица 1.** ЭСМ исправного ГТД ПС-90А с фильтроэлементом QA-07930 (по результатам 77 анализов проб смывов с фильтроэлемента без учета наработки двигателя)

| Параметр             | Состав    | $\bar{X}$ | $\bar{X} + 2\sigma$ | $\bar{X} + 3\sigma$ |
|----------------------|-----------|-----------|---------------------|---------------------|
| $R_0$                | Mg-       | 250,14    | 528,35              | 741,50              |
|                      | Cu-       | 311,36    | 655,78              | 919,27              |
|                      | Ni-       | 40,40     | 79,07               | 107,54              |
|                      | Fe-       | 154,56    | 290,54              | 388,58              |
|                      | Ag-       | 126,50    | 306,35              | 454,22              |
|                      | Cr-       | 51,91     | 106,88              | 148,45              |
|                      | Al-       | 64,14     | 184,80              | 293,30              |
|                      | V-        | 1,05      | 5,17                | 10,12               |
| $R_{\text{пр}}$      | Ni-       | 14,34     | 33,09               | 48,12               |
|                      | Fe-       | 90,26     | 209,04              | 304,48              |
|                      | Ag-       | 94,30     | 278,37              | 445,98              |
|                      | Cr-       | 11,36     | 33,23               | 53,05               |
|                      | Al-       | 41,50     | 143,99              | 245,55              |
|                      | Cu-       | 273,35    | 622,84              | 901,29              |
|                      | Mg-       | 187,87    | 460,69              | 686,43              |
|                      | V-        | 0,19      | 0,63                | 1,04                |
| $R_{\text{сл}}$      | Mg-Fe-    | 12,11     | 31,33               | 47,69               |
|                      | Cr-Fe-    | 10,22     | 27,59               | 42,69               |
|                      | Cr-Mg-    | 7,85      | 23,67               | 38,24               |
|                      | Mg-Cu-    | 7,62      | 19,36               | 29,26               |
|                      | Cr-Ni-Fe- | 6,70      | 22,32               | 37,49               |
|                      | Al-Mg-    | 6,46      | 18,40               | 29,06               |
|                      | Mg-Ag-    | 6,36      | 20,87               | 34,83               |
|                      | Cu-Ag-    | 6,17      | 12,46               | 17,17               |
|                      | Ni-Fe-    | 5,09      | 18,29               | 31,61               |
|                      | Al-Fe-    | 3,70      | 10,56               | 16,69               |
|                      | Fe-Cu-    | 3,69      | 9,41                | 14,23               |
|                      | Fe-Ag-    | 3,50      | 9,21                | 14,11               |
|                      | Mg-Cu-Ag- | 3,47      | 11,72               | 19,80               |
|                      | Al-Cu-    | 2,39      | 11,29               | 21,77               |
| $V_{\text{элемент}}$ | Ni-       | 2,19      | 5,68                | 8,66                |
|                      | Fe-       | 0,83      | 1,67                | 2,30                |
|                      | Cr-       | 4,69      | 11,77               | 17,70               |
|                      | Al-       | 0,75      | 1,77                | 2,60                |
|                      | V-        | 8,90      | 34,32               | 60,99               |
|                      | Cu        | 0,19      | 0,58                | 1,12                |
|                      | Mg        | 0,42      | 0,77                | 1,06                |
|                      | Ag        | 0,46      | 1,58                | 3,4                 |
| $V_{\text{общ}}$     | —         | 0,43      | 0,82                | 1,02                |
| $G$                  | —         | 82,64     | 121,83              | 141,42              |

Видно, что в большинстве случаев значения  $V_{\text{общ}}$  и  $V_{\text{элемент}}$  в первом смыве превышают либо равны (в пределах погрешности измерений) в суммарном смыве (см. табл. 2). Поэтому диагностическое решение следует принимать по данным именно первого смыва. Исключение составляют результаты по хрому (двигатель № 00-012). Превышение  $V_{\text{общ}}$  в суммарной пробе в 1,2 – 2,4 раза, вероятнее всего, связано с остатками технологических частиц в маслосистеме после сборки двигателя.

Для оценки возможности диагностики технического состояния узлов трения ГТД, оснащенных фильтроэлементом с диагностическим слоем, с помощью ЭСМ (см. табл. 1), проанализировали 12 лент (первый смыв) с шести двигателей (см. табл. 3).

Очевидно, что для использования ранее разработанной ЭСМ необходимо, чтобы ни один из измеренных параметров не выходил за пределы  $\bar{X} + 3\sigma$  (в идеале —  $\bar{X} + 2\sigma$ ).

Из полученных результатов сцинтилляционных исследований проб (см. табл. 3) видно, что только в одном случае параметр  $V_{\text{элемент}}$  выходит за границы  $\bar{X} + 3\sigma$  (Al, двигатель 00-030). В остальных случаях превышений не наблюдали.

Аналогичные исследования провели и для параметров  $R_0$ ,  $R_{\text{пр}}$ . Установили, что практически для всех двигателей  $R_0$  и  $R_{\text{пр}}$  превышают граничные значения  $\bar{X} + 2\sigma$  (но не выходят за границу  $\bar{X} + 3\sigma$ ) соответствующих параметров ЭСМ исправного ГТД ПС-90А с фильтроэлементом без диагностического слоя.

Таким образом, для диагностики ГТД ПС-90А с фильтроэлементом QA-07930-01 с диагностическим слоем Dirt Alert можно использовать ранее разработанную ЭСМ исправного двигателя с фильтроэлементом QA-07930 без диагностического слоя. Разделение диагностического слоя на две ленты позволяет диагностировать ГТД без замены основного маслофильтра. Для оценки технического состояния маслосистемы

**Таблица 2.** Значения параметров частиц износа  $V_{\text{общ}}$  и  $V_{\text{элемент}}$  для первого и суммарного смывов

| № двигателя               | Смыв      | $V_{\text{общ}}$ | $V_{\text{элемент}}$ |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-----------|------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           |           |                  | Al                   | Cr    | Ni    | Mg    | Fe    | Cu    | Ag    |
| 00-025<br>(верхняя лента) | Первый    | 0,12             | 0,47                 | 2,85  | 0,19  | 0,18  | 0,45  | 0,03  | 0,10  |
|                           | Суммарный | 0,12             | 0,53                 | 1,82  | 0,16  | 0,14  | 0,38  | 0,04  | 0,12  |
|                           | $\sigma$  | 0,087            | 0,139                | 0,435 | 0,290 | 0,105 | 0,103 | 0,017 | 0,034 |
| 00-012<br>(верхняя лента) | Первый    | 0,22             | 0,58                 | 2,94  | 0,84  | 0,43  | 0,63  | 0,08  | 0,33  |
|                           | Суммарный | 0,09             | 0,37                 | 3,71  | 0,27  | 0,26  | 0,37  | 0,04  | 0,20  |
|                           | $\sigma$  | 0,061            | 0,104                | 0,925 | 0,233 | 0,147 | 0,110 | 0,019 | 0,055 |
| 00-012<br>(нижняя лента)  | Первый    | 0,05             | 0,40                 | 2,29  | 0,43  | 0,25  | 0,45  | 0,01  | 0,10  |
|                           | Суммарный | 0,08             | 0,40                 | 5,40  | 0,39  | 0,20  | 0,43  | 0,02  | 0,18  |
|                           | $\sigma$  | 0,051            | 0,099                | 1,278 | 0,115 | 0,037 | 0,043 | 0,018 | 0,097 |
| 20-010<br>(верхняя лента) | Первый    | 0,09             | 0,49                 | 1,66  | 0,44  | 0,19  | 0,29  | 0,03  | 0,18  |
|                           | Суммарный | 0,07             | 0,38                 | 0,92  | 0,32  | 0,18  | 0,28  | 0,02  | 0,11  |
|                           | $\sigma$  | 0,020            | 0,154                | 2,735 | 0,142 | 0,083 | 0,064 | 0,008 | 0,269 |
| 00-033<br>(верхняя лента) | Первый    | 0,08             | 0,60                 | 3,21  | 0,44  | 0,20  | 0,27  | 0,02  | 0,17  |
|                           | Суммарный | 0,08             | 0,64                 | 3,69  | 0,44  | 0,20  | 0,19  | 0,02  | 0,18  |
|                           | $\sigma$  | 0,043            | 0,166                | 0,610 | 0,269 | 0,057 | 0,082 | 0,015 | 0,181 |

**Таблица 3.** Значения параметров частиц износа  $V_{\text{общ}}$  и  $V_{\text{элемент}}$  (числитель — верхняя лента, знаменатель — нижняя)

| № двигателя | Наработка, ч | $V_{\text{общ}}$ | $V_{\text{элемент}}$ |           |           |           |           |           |           |
|-------------|--------------|------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|             |              |                  | Al                   | Cr        | Ni        | Mg        | Fe        | Cu        | Ag        |
| 00-005      | 316/614      | 0,03/0,04        | 0,76/0,84            | 6,00/2,33 | 0,19/0,34 | 0,15/0,31 | 0,14/0,18 | 0,01/0,02 | 0,09/0,18 |
| 00-030      | 302/621      | 0,14/0,07        | 3,57/3,64            | 0,74/0,49 | 0,53/0,61 | 0,38/0,49 | 0,27/0,24 | 0,07/0,02 | 0,59/0,27 |
| 00-031      | 316/613      | 0,05/0,05        | 0,67/0,49            | 1,81/1,56 | 0,70/1,04 | 0,28/0,42 | 0,25/0,22 | 0,02/0,02 | 0,22/0,17 |
| 00-039      | 343/667      | 0,07/0,06        | 0,35/1,07            | 3,63/1,96 | 1,11/1,75 | 0,22/0,28 | 0,14/0,28 | 0,02/0,02 | 0,15/0,27 |
| 00-052      | 302/621      | 0,09/0,06        | 0,45/0,32            | 5,00/0,00 | 1,87/1,47 | 0,24/0,21 | 0,25/0,23 | 0,04/0,03 | 0,26/0,24 |
| 00-088      | 343/666      | 0,10/0,09        | 2,24/0,56            | 2,11/2,77 | 1,16/1,01 | 0,37/0,27 | 0,31/0,17 | 0,04/0,03 | 0,36/0,26 |

можно использовать только первый смыв с диагностической ленты фильтроэлемента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2251674 РФ, 7G01 M15/00, G01 N3/56, Способ оценки технического состояния подшипников трансмиссии авиационных двигателей / Гайдай М. С. и др.; заявитель и патентообладатель НПО «Сатурн», ООО «Диагностические технологии». — № 2002132524; заявл. 03.12.2002; опубл. 10.05.2005. Бюл. № 13.
2. Пат. 2164344 РФ, G01 M15/00, Способ контроля и прогнозирования состояния газотурбинных двигателей, преимущественно двигателей с межвальными подшипниками / Зарицкий С. П. и др.; заявитель и патентообладатель Летно-исследовательский институт им. М. М. Громова. — № 98121374/06; заявл. 24.11.1998; опубл. 20.09.2000. Бюл. № 13.
3. Пат. 92357 ПМ, РФ, 7G01 M15/00, G01 N3/56, Фильтр / Макаров В. П. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Авиадвигатель». — № 200943385/22; заявл. 23.12.2009; опубл. 20.03.2010.
4. **Иноземцев А. А., Дроков В. Г., Дроков В. В. и др.** Состояние, перспективы развития спектральной трибодиагностики авиационных газотурбинных двигателей. Ч. 4. Диагностические параметры и точки отбора пробы масла при оценке тех-

нического состояния авиационных ГТД по результатам спектральных измерений / Контроль. Диагностика. 2012. № 9(159). С. 20 – 28.

## REFERENCES

1. RF Pat. 2251674, 7G01 M15/00, G01 N3/56, Technique for aircraft engines transmission bearings technical condition evaluation / Gaidai M. S. et al.; applicant and owner NPO «Saturn», JSC «Diagnosticheskie tekhnologii». — <sup>1</sup>2002132524; appl. 03.12.2002; publ. 10.05.2005. Byull. N 13 [in Russian].
2. RF Pat. 2164344, 7G01 M15/00, G01 N3/56, Method for monitoring and forecasting the state of gas turbine engines, mainly engines with inter-shaft bearings / Zaritskii S. P. et al.; applicant and owner Letno-issledovatel'skii institut im. M. M. Gromova. — N 98121374/06; appl. 24.11.1998; publ. 20.09.2000. Byull. N 13 [in Russian].
3. RF Pat. 92357, 7G01 M15/00, G01 N3/56, Filter / Makarov V. P. et al.; applicant and owner OAO «Aviadvigatel'». — N 200943385/22; appl. 23.12.2009; publ. 20.03.2010.
4. **Inozemtsev A. A., Drokov V. G., Drokov V. V. et al.** Condition and prospects of the spectral methods for the diagnostics of aircraft gas turbine engines. Part 4. Diagnostic parameters and oil sampling points in evaluating of the technical condition of gas turbine engines via spectral measurements / Kontrol'. Diagn. 2012. N 9(159). P. 20 – 28 [in Russian].

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

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-44-49

**ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛА ВЫНОСЛИВОСТИ ОБРАЗЦОВ  
С НАДРЕЗАМИ ОТ ГЛУБИНЫ УПРОЧНЕННОГО  
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ****© Владимир Степанович Вакулюк, Валентин Карпович Шадрин,  
Николай Андреевич Сургутанов**Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева (Самарский университет),  
г. Самара, Россия; e-mail: sopromat@ssau.ru*Статья поступила 7 июля 2017 г.*

Проведенное исследование показало, что при опережающем поверхностном пластическом деформировании гладких образцов увеличение глубины слоя со сжимающими остаточными напряжениями приводит к повышению предела выносливости образцов с надрезами за счет увеличения сжимающих остаточных напряжений в их опасном сечении. Исследования проводили на образцах диаметрами  $D$ , равными 10, 25 мм, а также диаметром  $D = 25$  мм с отверстием  $d = 15$  мм, которые подвергали пневмодробеструйной обработке и обкатке роликом. Остаточные напряжения в гладких образцах определяли механическим методом. На упрочненные гладкие образцы фасонным резцом наносились круговые надрезы радиусом  $R$ , равным 0,3 и 0,5 мм. Остаточные напряжения в образцах с надрезами находили численным методом путем расчета перераспределения остаточных напряжений при нанесении надреза. С увеличением диаметра образцов при одной и той же упрочняющей поверхностной обработке глубина слоя со сжимающими остаточными напряжениями возрастает за счет повышения жесткости образцов. Оценку влияния поверхностного упрочнения на предел выносливости образцов с надрезами проводили по критерию среднеинтегральных остаточных напряжений, который учитывает как их величину, так и полноту эпюры остаточных напряжений. Данный критерий вычисляли по глубине нераспространяющейся трещины усталости, которая возникает в поверхностном слое опасного сечения образца при испытании на усталость на пределе выносливости. Испытания на усталость проводили в случае симметричного цикла, база испытаний —  $3 \cdot 10^6$  циклов нагружения. Оценка приращения предела выносливости поверхностно-упрочненных цилиндрических образцов с круговыми надрезами полукруглого профиля дала приемлемые для практики результаты. Использование предложенного способа позволит значительно сократить длительные и дорогостоящие испытания на усталость.

**Ключевые слова:** детали различного диаметра; поверхностное упрочнение; предел выносливости; критерий среднеинтегральных остаточных напряжений.

**DEPENDENCE OF THE LIMIT ENDURANCE OF SPECIMENS  
WITH NOTCHES FROM THE DEPTH OF HARDENED SURFACE LAYER****© Vladimir S. Vakulyuk, Valentin K. Shadrin, Nikolay A. Surgutanov**

Samara National Research University (Samara University), Samara, Russia; e-mail: sopromat@ssau.ru

*Submitted July 7, 2017.*

It is shown that, growth of the layer with compressive residual stresses at advanced surface plastic deformation of smooth samples leads to an increase in the endurance limit of the notched specimens due to an increase in the compressive residual stresses in their dangerous section. The study was conducted on the specimens with outer diameter  $D$  equal to 10 and 25 mm and on a 25 mm specimen with inner diameter  $d = 15$  mm which were subjected to air shot blasting and roll-in. Residual stresses in smooth specimens were determined by the mechanical method. Circular incisions ( $R = 0.3$  and  $0.5$  mm) were applied on hardened smooth samples with a shaped cutter. Residual stresses in notched specimens were determined by a numerical method calculating the redistribution of the residual stresses upon the incision. As the diameter of the samples increases with the same strengthening surface treatment,



the depth of the layer with the compressive residual stresses increases due to an increase in the rigidity of the samples. The effect of surface hardening on the endurance limit of notched specimens was evaluated according to the criterion of the average integral residual stresses, which takes into account both the magnitude and completeness of the residual stresses. This criterion was calculated from the depth of the non-propagating fatigue crack that occurs in the surface layer in the dangerous section of the specimen during the fatigue test at the limit endurance. Fatigue tests are carried out in symmetrical cycle, the test base being  $3 \times 10^6$  cycles of loading. Estimation of the increment of the limit endurance of surface-hardened cylindrical specimens with semicircular notches gave the results acceptable for practice. The use of the proposed method can significantly reduce long-term and expensive fatigue tests.

**Keywords:** details of different diameter; surface hardening; limit endurance; criterion of the average integral residual stresses.

В практике современного машиностроения для повышения надежности и ресурса деталей механизмов и машин при их финишной обработке широко применяют методы поверхностного пластического деформирования (ППД), которые приводят к существенному повышению сопротивления усталости.

При этом в каждом конкретном случае необходимо назначать оптимальные по характеристикам сопротивления усталости детали методы и режимы ППД. Проведенные к настоящему времени экспериментальные исследования [1–8] показывают, что эффективность обработки ППД зависит от величины и характера распределения сжимающих остаточных напряжений в упрочненном поверхностном слое деталей.

Поэтому оптимальные методы и режимы ППД для конкретной детали можно назначить по результатам исследования распределения остаточных напряжений по глубине упрочненного слоя ее опасного сечения.

Исследовали влияние глубины упрочненного поверхностного слоя при опережающем поверхностном пластическом деформировании (ОППД) на предел выносливости образцов из стали 20 ( $\sigma_b = 522$  МПа,  $\delta = 26,1\%$ ,  $\sigma_{0,2} = 395$  МПа,  $\psi = 65,9\%$ ,  $S_k = 1416$  МПа) в условиях концентрации напряжений (рис. 1).

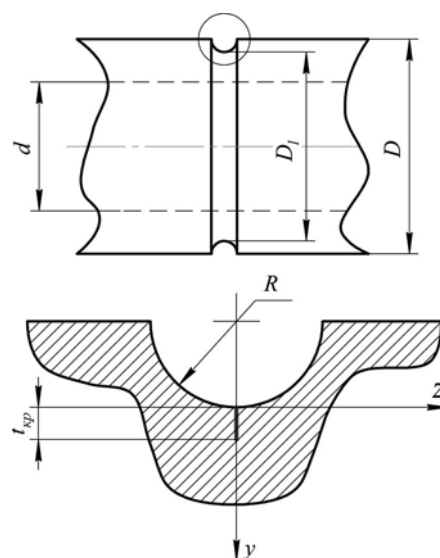
Для создания упрочненного слоя различной глубины гладкие образцы диаметрами  $D$ , равными 10, 25 мм, а также  $D = 25$  мм с отверстием диаметром  $d = 15$  мм подвергали пневмодробеструйной обработке (ПДО) дробью диаметром 1,5–2,5 мм при давлении воздуха 0,28 МПа в течение 10 мин и обкатке роликом (ОР) диаметром 60 мм и профильным радиусом 1,6 мм при усилиях  $P$ , равных 0,5 кН (ОР1) и 1,0 кН (ОР2) с подачей 0,11 мм/об и скоростью вращения образца 400 об/мин.

Остаточные напряжения в гладких образцах определяли методом удаления части цилиндрической поверхности [9] ( $D = 10$  мм), а также методом колец и полосок [10]. Распределение осевых  $\sigma_z$  остаточных напряжений по глубине  $a$  упрочненного поверхностного слоя гладких об-

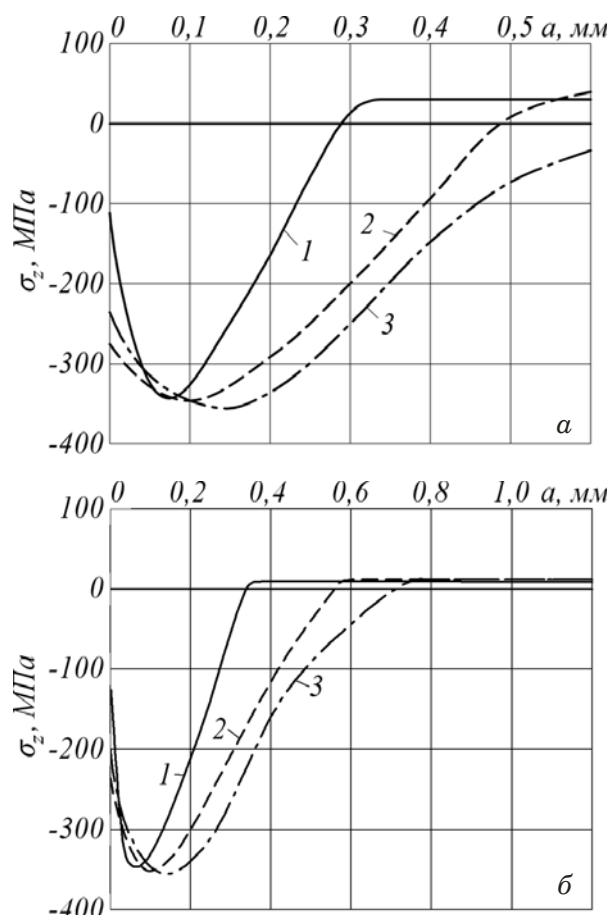
разцов показано на рис. 2. Из приведенных на нем эпюр остаточных напряжений можно видеть, что в образцах диаметром  $D = 25$  мм сжимающие остаточные напряжения и глубина их залегания несколько выше, чем в образцах диаметром  $D = 10$  мм, за счет повышения жесткости образцов с увеличением диаметра.

Максимальные сжимающие остаточные напряжения после использования методов поверхностного упрочнения различаются незначительно, составляя после пневмодробеструйной обработки – 338 МПа ( $D = 10$  мм) и – 342 МПа ( $D = 25$  мм), а после обкатки роликом — – 362 МПа ( $D = 10$  мм) и – 364 МПа ( $D = 25$  мм).

Однако глубина слоя со сжимающими остаточными напряжениями (глубина упрочненного слоя) различается существенно: после ПДО — 0,29 мм ( $D = 10$  мм) и 0,33 мм ( $D = 25$  мм); после ОР при  $P = 0,5$  кН — 0,48 мм ( $D = 10$  мм) и 0,52 мм ( $D = 25$  мм), а после ОР при  $P = 1,0$  кН — 0,69 мм ( $D = 10$  мм) и 0,71 мм ( $D = 25$  мм). Следовательно, глубина упрочненного слоя со сжимающими остаточными напряжениями после обкатки роликом при  $P = 1,0$  кН



**Рис. 1.** Цилиндрический образец с надрезом и нераспространяющаяся трещина усталости



**Рис. 2.** Распределения осевых  $\sigma_z$  остаточных напряжений в гладких образцах диаметрами  $D$ , равными 10 мм, 25 мм с отверстием  $d = 15$  мм (а) и 25 мм (б): 1 — ПДО; 2 — ОР1; 3 — ОР2

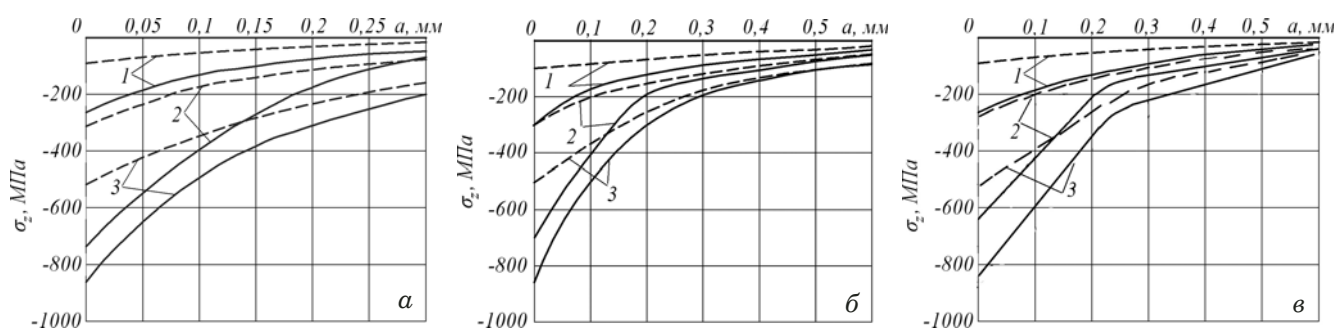
превышает соответствующую глубину слоя после пневмодробеструйной обработки в 2,2 – 2,4 раза.

Следует отметить, что сжимающие остаточные напряжения в гладких образцах диаметром  $D = 10$  мм и в образцах диаметром  $D = 25$  мм с отверстием  $d = 15$  мм после одной и той же упрочняющей обработки были практически одинаковыми, причем различие после ПДО было значительно меньше, чем после ОР. Такое совпадение распределений сжимающих остаточных напряжений по глубине поверхностного слоя для цилиндрических сплошных образцов различного диаметра с отверстием в случае, когда удвоенная глубина стенки равна диаметру гладкого образца, описано в работах [11, 12].

На все неупрочненные и упрочненные гладкие образцы фасонным резцом наносили круговые надрезы полукруглого профиля радиусами  $R$ , равными 0,3 и 0,5 мм. Остаточные напряжения в упрочненных образцах с надрезами определяли как аналитически, так и численным методом — путем расчета перераспределения остаточных напряжений, обусловленного нанесением надрезов [13]. Распределение осевых  $\sigma_z$  остаточных напряжений по глубине  $a$  поверхностного слоя наименьшего сечения образцов с надрезами приведено на рис. 3. Видно, что в упрочненных роликом образцах с надрезами сжимающие остаточные напряжения существенно выше как на поверхности, так и по глубине поверхностного слоя наименьшего сечения, чем в образцах,

#### Результаты испытаний на усталость образцов с надрезами

| $D$ , мм | $d$ , мм | $R$ , мм | Неупрочненные образцы |           | Упрочненные образцы |                            |                     |
|----------|----------|----------|-----------------------|-----------|---------------------|----------------------------|---------------------|
|          |          |          | $\sigma_{-1}$ , МПа   | Обработка | $\sigma_{-1}$ , МПа | $\bar{\sigma}_{ост}$ , МПа | $\bar{\psi}_\sigma$ |
| 10       | 0        | 0,3      | 110                   | ПДО       | 155                 | –126                       | 0,357               |
|          |          |          |                       | ОР1       | 230                 | –337                       | 0,356               |
|          |          |          |                       | ОР2       | 267,5               | –454                       | 0,347               |
|          |          | 0,5      | 120                   | ПДО       | 137,5               | –48                        | 0,365               |
|          |          |          |                       | ОР1       | 187,5               | –178                       | 0,379               |
|          |          |          |                       | ОР2       | 250                 | –333                       | 0,390               |
| 25       | 0        | 0,3      | 107,5                 | ПДО       | 137,5               | –87                        | 0,345               |
|          |          |          |                       | ОР1       | 165                 | –171                       | 0,336               |
|          |          |          |                       | ОР2       | 175                 | –202                       | 0,334               |
|          |          | 0,5      | 112,5                 | ПДО       | 130                 | –52                        | 0,337               |
|          |          |          |                       | ОР1       | 150                 | –111                       | 0,338               |
|          |          |          |                       | ОР2       | 172,5               | –169                       | 0,355               |
| 25       | 15       | 0,3      | 95                    | ПДО       | 127,5               | –88                        | 0,368               |
|          |          |          |                       | ОР1       | 155                 | –181                       | 0,331               |
|          |          |          |                       | ОР2       | 177,5               | –248                       | 0,333               |
|          |          | 0,5      | 110                   | ПДО       | 127,5               | –47                        | 0,372               |
|          |          |          |                       | ОР1       | 152,5               | –128                       | 0,332               |
|          |          |          |                       | ОР2       | 182,5               | –218                       | 0,333               |



**Рис. 3.** Распределения осевых  $\sigma_z$  остаточных напряжений в образцах диаметрами  $D$ , равными 10 мм (а), 25 мм (б) и  $D = 25$  мм,  $d = 15$  мм (в) с надрезами  $R$ , равными 0,3 мм (сплошная линия) и 0,5 мм (пунктирная линия): 1 — ПДО; 2 — ОР1,3 — ОР2

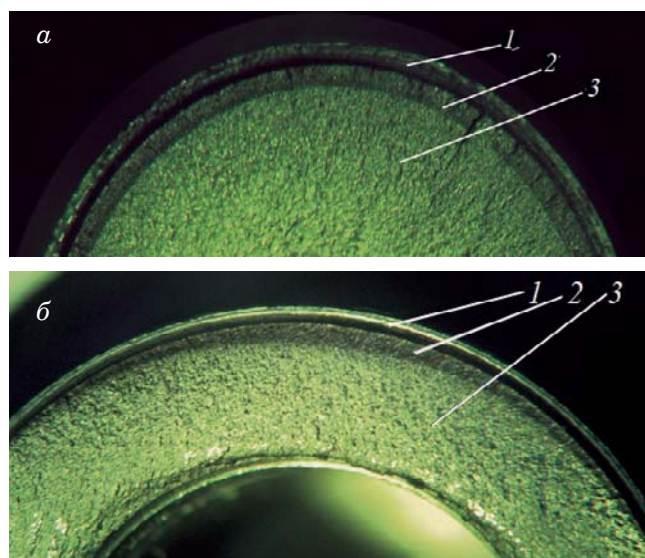
упрочненных пневмодробеструйной обработкой. Наблюдаемое различие в распределении остаточных напряжений образцов с надрезами обусловлено тем, что глубина упрочненного поверхностного слоя гладких образцов после обкатки роликом больше, чем после пневмодробеструйной обработки (см. рис. 2).

Испытания на усталость при изгибе в случае симметричного цикла образцов с надрезами диаметром  $D = 10$  мм проводили на машине МУИ-6000, диаметром  $D = 25$  мм — на машине УММ-01 [14]; база испытаний —  $3 \cdot 10^6$  циклов нагружения. Результаты определения предела выносливости  $\sigma_{-1}$  приведены в таблице.

Из нее следует, что предел выносливости образцов с надрезами после обкатки роликом существенно выше, чем после пневмодробеструйной обработки. При радиусе надреза  $R = 0,3$  мм предел выносливости  $\sigma_{-1}$  образцов после ОР2 повысился в 2,4 ( $D = 10$  мм) и в 1,6 ( $D = 25$  мм) раза, а после ПДО только в 1,4 ( $D = 10$  мм) и в 1,3 ( $D = 25$  мм) раза.

С увеличением радиуса надреза до 0,5 мм это различие возрастает. Следовательно, с увеличением глубины упрочненного поверхностного слоя (глубины слоя со сжимающими остаточными напряжениями) гладких образцов при ОПД предел выносливости образцов с надрезами, нанесенными на эти гладкие образцы, повышается. В упрочненных образцах после испытаний на усталость обнаружены нераспространяющиеся трещины усталости, которые для образцов диаметром  $D = 10$  мм имели концентрическую, а для образцов диаметрами  $D = 25$  мм и  $D/d = 25$  мм/15 мм — серповидную форму.

Концентрическая форма нераспространяющейся трещины объясняется тем, что испытания образцов диаметром  $D = 10$  мм проводили при изгибе с вращением, диаметрами  $D = 25$  мм и  $D/d = 25$  мм/15 мм — при изгибе в одной плоскости.



**Рис. 4.** Изломы упрочненного дробью образца диаметром  $D = 10$  мм (а) и упрочненного роликом образца с отверстием диаметром  $D/d = 25$  мм/15 мм (б) с надрезами  $R = 0,5$  мм: 1 — надрез; 2 — нераспространяющаяся трещина; 3 — зона долома

На рис. 4 представлены фотографии изломов образцов диаметром  $D = 10$  мм (а) и диаметром  $D/d = 25$  мм/15 мм (б), на которых видны нераспространяющиеся трещины усталости 2. В образцах различных диаметров, испытанных при напряжениях, равных пределу выносливости, средняя критическая глубина ( $t_{кр}$ ) трещин существенно отличалась: при  $D = 10$  мм —  $t_{кр} = 0,201$  мм ( $R = 0,3$  мм) и  $t_{кр} = 0,197$  мм ( $R = 0,5$  мм); при  $D = 25$  мм —  $t_{кр} = 0,525$  мм ( $R = 0,3$  мм) и  $t_{кр} = 0,523$  мм ( $R = 0,5$  мм); при  $D/d = 25$  мм/15 мм —  $t_{кр} = 0,446$  мм ( $R = 0,3$  мм) и  $t_{кр} = 0,442$  мм ( $R = 0,5$ ). Это соответствует данным работы [5] о зависимости  $t_{кр}$  от диаметра опасного сечения поверхностно-упрочненных образцов и деталей, изготовленных из других сталей и сплавов.

Оценку влияния поверхностного упрочнения на предел выносливости образцов с надрезами



проводили по критерию среднеинтегральных остаточных напряжений [15]

$$\bar{\sigma}_{\text{ост}} = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{\sigma_z(\xi)}{\sqrt{1-\xi^2}} d\xi,$$

где  $\sigma_z(\xi)$  — осевые остаточные напряжения в наименьшем сечении образца (детали) по глубине поверхностного слоя  $a$ ;  $\varepsilon = a/t_{\text{кр}}$  — расстояние от дна надреза до текущего слоя, выраженное в долях  $t_{\text{кр}}$  (см. рис. 1);  $t_{\text{кр}}$  — критическая глубина нераспространяющейся трещины усталости, возникающей при работе образца (детали) на пределе выносливости.

Приращение предела выносливости упрочненных образцов  $\Delta\sigma_{-1}$  с использованием критерия  $\bar{\sigma}_{\text{ост}}$  определяли по зависимости

$$\Delta\sigma_{-1} = \bar{\psi}_{\sigma} |\bar{\sigma}_{\text{ост}}|,$$

где  $\bar{\psi}_{\sigma}$  — коэффициент влияния поверхностного упрочнения на предел выносливости по разрушению.

Значения критерия среднеинтегральных остаточных напряжений  $\bar{\sigma}_{\text{ост}}$  и коэффициента  $\bar{\psi}_{\sigma}$  приведены в таблице. Видно, что коэффициент  $\bar{\psi}_{\sigma}$  имеет небольшое рассеяние, составляя в среднем 0,366, 0,341, 0,345 для образцов диаметрами 10, 25 и 25 мм/15 мм соответственно. Он незначительно отличается от  $\bar{\psi}_{\sigma} = 0,36$ , установленного в [5] для упрочненных образцов и деталей с аналогичной концентрацией напряжений. Меньшее в среднем значение коэффициента  $\bar{\psi}_{\sigma}$  для образцов диаметром 25 мм объясняется, очевидно, большей концентрацией напряжений с увеличением диаметра образца при одном и том же радиусе полукруглого надреза [16].

Проведенное исследование показало, что при опережающем поверхностном пластическом деформировании гладких образцов увеличение глубины слоя со сжимающими остаточными напряжениями приводит к повышению предела выносливости образцов с надрезами за счет увеличения сжимающих остаточных напряжений в их опасном сечении.

С увеличением диаметра гладких образцов (деталей) при одной и той же поверхностной упрочняющей обработке глубина слоя со сжимающими остаточными напряжениями возрастает за счет повышения жесткости образцов.

Критическая глубина нераспространяющейся трещины усталости  $t_{\text{кр}}$  для образцов из стали 20 диаметрами 10, 25 и 25 мм/15 мм соответствует установленной ранее зависимости  $t_{\text{кр}}$  от диаметра опасного сечения образцов и деталей, изготовленных из других материалов.

Оценка приращения предела выносливости поверхностно упрочненных образцов по критерию среднеинтегральных остаточных напряжений дает приемлемые для практики результаты, что позволит значительно сократить длительные и дорогостоящие испытания на усталость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов С. И., Павлов В. Ф.** Влияние остаточных напряжений и наклепа на усталостную прочность / Проблемы прочности. 1976. № 5. С. 25 – 27.
2. **Павлов В. Ф., Прохоров А. А.** Связь остаточных напряжений и предела выносливости при кручении в условиях концентрации напряжений / Проблемы прочности. 1991. № 5. С. 43 – 46.
3. **Радченко В. П., Кирпичев В. А., Луний В. В.** Влияние превмодробеструйной обработки и термоэкспозиции на остаточные напряжения и предел выносливости образцов с надрезами из сплавов В95 и Д16Т / Вестник Сам ГТУ. Сер.: физ.-мат. науки. 2011. № 3(24). С. 181 – 184.
4. **Павлов В. Ф., Вакулук В. С., Чирков А. В., Сазанов В. П.** Прогнозирование предела выносливости поверхностно упрочненных деталей в условиях концентрации напряжений / Вестник УГАТУ. 2011. Т. 15. № 4(44). С. 111 – 115.
5. **Павлов В. Ф., Кирпичев В. А., Вакулук В. С.** Остаточные напряжения и сопротивление усталости упрочненных деталей с концентраторами напряжений. — Самара: Издательство СНЦ РАН, 2012. — 125 с.
6. **Кирпичев В. А., Саушкин М. Н., Сазанов В. П., Семенова О. Ю.** Остаточные напряжения и сопротивление усталости образцов с V-образным надрезами из стали ВНС 40 / Вестник СГАУ. 2012. № 5(36). Ч. 1. С. 95 – 99.
7. **Радченко В. П., Кирпичев В. А., Луний В. В.** Влияние обкатки роликом на остаточные напряжения и сопротивление усталости образцов из стали 40ХН / Вестник СамГТУ. Сер.: техн. науки. 2013. № 1 (37). С. 142 – 150.
8. **Вакулук В. С., Кирпичев В. А., Павлов В. Ф., Сазанов В. П.** Прогнозирование предела выносливости поверхностно упрочненных образцов с концентраторами напряжений / Вестник УГАТУ. 2013. Т. 17. № 1(54). С. 45 – 49.
9. **Иванов С. И., Григорьева И. В.** К определению остаточных напряжений в цилиндре методом снятия части поверхности / Вопросы прочности элементов авиационных конструкций. Вып. 48. — Куйбышев: КуАИ, 1971. С. 179 – 183.
10. **Иванов С. И.** К определению остаточных напряжений в цилиндре методом колец и полосок / Остаточные напряжения. Вып. 53. — Куйбышев: КуАИ, 1971. С. 32 – 42.
11. **Павлов В. Ф., Кирпичев В. А., Иванов В. Б., Семенова О. Ю., Денискина Е. А.** Закономерности распределения остаточных напряжений в упрочненных цилиндрических деталях с отверстием различного диаметра / Труды четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием. Ч. 1. Математическое моделирование и краевые задачи. — Самара: СамГТУ, 2007. С. 171 – 174.
12. **Павлов В. Ф., Кирпичев В. А., Семенова О. Ю., Иванов В. Б.** Особенности распределения остаточных напряжений в упрочненных цилиндрических деталях после дробеструйной обработки / Труды пятой Всероссийской научной конференции с международным участием. Ч. 1. Математическое моделирование и краевые задачи. — Самара: СамГТУ, 2008. С. 229 – 232.
13. **Иванов С. И., Шатунов М. П., Павлов В. Ф.** Влияние остаточных напряжений на выносливость образцов с надрезом / Вопросы прочности элементов авиационных конструкций. Вып. 1. — Куйбышев: КуАИ, 1974. С. 88 – 95.
14. **Филатов Э. Я., Павловский В. Э.** Универсальный комплекс машин для испытания материалов и конструкций на усталость. — Киев: Наукова Думка, 1985. — 92 с.
15. **Павлов В. Ф.** О связи остаточных напряжений и предела выносливости при изгибе в условиях концентрации напряжений / Изв. вузов. Машиностроение. 1986. № 8. С. 29 – 32.



16. **Кирпичев В. А., Филатов А. П., Каранаева О. В., Чирков А. В., Семенова О. Ю.** Прогнозирование предела выносливости поверхностно упрочненных деталей при различной степени концентрации напряжений / Труды МНТК «Прочность материалов и элементов конструкций». — Киев: ИПП им. Г. С. Писаренко НАН Украины, 2011. С. 678 – 685.

## REFERENCES

1. **Ivanov S. I., Pavlov V. F.** Residual stresses and peening influence on the fatigue strength / Probl. Prochn. 1976. N 5. P. 25 – 27 [in Russian].
2. **Pavlov V. F., Prokhorov A. A.** The connection between residual stresses and endurance limit under the torsion in stresses concentration conditions / Probl. Prochn. 1991. N 5. P. 43 – 46 [in Russian].
3. **Radchenko V. P., Kirpichev V. A., Lunin V. V.** Shotblasting influence on the endurance limit of specimens made of alloys V95 and D16T with notches / Vestn. SamGTU. Ser. Fiz.-Mat. Nauki. 2011. N 3(24). P. 181 – 184 [in Russian].
4. **Pavlov V. F., Vakulyuk V. S., Chirkov A. V., Sazanov V. P.** Surface hardened parts endurance limit prediction in stresses concentration conditions / Vestn. UGATU. 2011. Vol. 15. N 4(44). P. 111 – 115 [in Russian].
5. **Pavlov V. F., Kirpichev V. A., Vakulyuk V. S.** Residual stresses and fatigue resistance of surface hardened parts with stress concentrators. — Samara: Izd. SNTs RAN, 2012. — 125 p. [in Russian].
6. **Kirpichev V. A., Saushkin M. N., Sazanov V. P., Semenova O. Yu.** Residual stresses and fatigue resistance of specimens with V-form cuts made of VNS40 steel / Vestn. SGAU. 2012. N 5(36). Part 1. P. 95 – 99 [in Russian].
7. **Radchenko V. P., Kirpichev V. A., Lunin V. V.** Rolling influence on residual stresses and fatigue resistance of specimens made of steel 40KhN / Vestn. SamGTU. Ser. Tekhn. Nauki. 2013. N 1(37). P. 142 – 150 [in Russian].
8. **Vakulyuk V. S., Kirpichev V. A., Pavlov V. F., Sazanov V. P.** Surface hardened specimens with stress concentrators endurance limit prediction / Vestn. UGATU. 2013. Vol. 17. N 1(54). P. 45 – 49 [in Russian].
9. **Ivanov S. I., Grigor'eva I. V.** On residual stresses determining in a cylinder by removing part of the surface / Problems of aircraft constructions elements strength. Issue 48. — Kuibyshev: KuAI, 1971. P. 179 – 183 [in Russian].
10. **Ivanov S. I.** On residual stresses determining in a cylinder by rings-and-stripes method / Residual stresses. Issue 53. — Kuibyshev: KuAI, 1971. P. 32 – 42 [in Russian].
11. **Pavlov V. F., Kirpichev V. A., Ivanov V. B., Semenova O. Yu., Deniskina E. A.** The regularities of residual stresses distribution in cylindrical parts with holes of various diameters / Proc. of the fourth All-Russian scientific conference with international participation. Part 1. Mathematical modeling and boundary-value problems. — Samara: SamGTU, 2007. P. 171 – 174 [in Russian].
12. **Pavlov V. F., Kirpichev V. A., Semenova O. Yu., Ivanov V. B.** The peculiarities of residual stresses distribution in hardened cylindrical parts after shot-blasting / Proc. of the fifth All-Russian scientific conference with international participation. Part 1. Mathematical modeling and boundary-value problems. — Samara: SamGTU, 2008. P. 229 – 232 [in Russian].
13. **Ivanov S. I., Shatunov M. P., Pavlov V. F.** The influence of residual stresses on the endurance of notched specimens / Problems of aircraft constructions elements strength. Issue 1. — Kuibyshev: KuAI, 1974. P. 88 – 95 [in Russian].
14. **Filatov É. Ya., Pavlovskii V. É.** Universal machine complex for fatigue tests of materials and structures. — Kiev: Naukova dumka, 1985. — 92 p. [in Russian].
15. **Pavlov V. F.** On the connection between residual stresses and endurance limit under bending in stresses concentration conditions / Izv. Vuzov. Mashinostr. 1986. N 8. P. 29 – 32 [in Russian].
16. **Kirpichev V. A., Filatov A. P., Karanaeva O. V., Chirkov A. V., Semenova O. Yu.** Surface hardened parts endurance limit prediction under stresses concentration various degree. Proceedings of the International Scientific Technical Conference “Materials and constructions elements strength”. — Kiev: IPP im. G. S. Pisarenko NAN Ukrainy, 2011. P. 678 – 685 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-50-54

## О НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ИЗГИБЕ БАЛКИ С УПРУГИМ ПОКРЫТИЕМ

© Николай Георгиевич Рябенков

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия; e-mail: kgeu@kgeu.ru

*Статья поступила 12 сентября 2017 г.*

Рассмотрено совместное деформирование двух упругих слоев, один из которых является покрытием, нанесенным на поверхность более толстого слоя. Принято, что в плоскости контакта слоев проскальзывание отсутствует. Соединение находится под действием внешней нагрузки, приложенной к покрытию перпендикулярно его поверхности и неизменяющейся по ширине. Нагрузка на боковые плоскости соединения отсутствует, что позволяет считать соединение двухслойной балкой и для описания его деформирования использовать систему уравнений плоской задачи теории упругости. Для ее решения применяется асимптотический метод. Искомые функции, нормальные и касательные напряжения, а также компоненты перемещения произвольной точки, балки и покрытия разлагаются в ряды по степеням малого параметра. В качестве такого параметра принята половина толщины соответствующего слоя. В отличие от известных асимптотических разложений предложен вариант асимптотического метода, в котором все искомые функции асимптотически равноправны в том смысле, что они разлагаются в асимптотические ряды одинаковой структуры. В рядах присутствуют все положительные степени малого параметра. В этом случае асимптотический алгоритм приводит к появлению двух независимых между собой рекуррентных систем линейных уравнений, что существенно упрощает их решение. В каждом приближении для одного упругого слоя алгоритм порождает пять неопределенных функций продольной координаты. С учетом быстрой сходимости асимптотических рядов для построения математической модели деформирования соединения балки с покрытием использовано первое асимптотическое приближение. Метод приводит к появлению десяти неопределенных функций координаты  $x$ . Они позволяют выполнить восемь условий непрерывности напряженно-деформированного состояния по толщине соединения. Остаются пока неопределенными две функции. Для них из принципа минимума потенциальной энергии деформации выведены уравнения равновесия, представляющие собой систему двух линейных дифференциальных уравнений шестого порядка, и соответствующие граничные условия. Граничные условия можно реализовать в статическом и кинематическом вариантах. При проведении вычислений использован первый вариант. Числовые результаты получены для двух видов поверхностной нагрузки — постоянной и синусоидально меняющейся по длине соединения. Отмечено, что при исследовании напряженного состояния покрытия необходимо учитывать не только нормальные, но и касательные напряжения, величина которых при изгибе соединения может быть весьма существенной.

**Ключевые слова:** упругое покрытие; теория упругости; асимптотический метод.

## ON THE STRESSED STATE OF THE JOINT UPON BENDING BEAM WITH AN ELASTIC COATING

© Nikolay G. Ryabenkov

Kazan State Power University. Kazan, Russia, e-mail: kgeu@kgeu.ru

*Submitted September 12, 2017.*

Joint deformation of two elastic layers is considered, one of them being a coating applied to the surface of another thicker layer. It is assumed that slippage is absent in the plane of layer contact. External load is normal to the coating surface and unchanging in width. In the absence of lateral loading, the junction can be considered a two-layer beam and described by the equations of the plane elasticity using the asymptotic method. The required functions, normal and tangential stresses, and also the components of the displacement of an arbitrary point of the beam and coating are expanded in power series of the small parameter (accepted as a half thickness of the corresponding layer). In contrast to the known asymptotic expansions, an alternative asymptotic method is proposed in which all the required

functions are asymptotically equivalent, i.e., expanded in asymptotic series of the same structure. When all positive powers of the small parameter are present in the series, the asymptotic algorithm leads to the appearance of two independent recurrent systems of linear equations, which greatly simplifies their solution. In each approach for one elastic layer the algorithm generates five indefinite functions of the longitudinal coordinate. Due to a rapid convergence of the asymptotic series, the first asymptotic approximation is used to construct the mathematical model of the deformation of a beam-to-coating coupling. Ten indefinite functions of the coordinate  $x$  provide fulfilling of eight conditions of continuity of the stress-strain state in the linkage depth, two functions remaining indefinite. Equilibrium equations (a system of two linear differential equations of the sixth order) are derived for them proceeding from the principle of minimum potential energy of deformation and corresponding boundary conditions (that can be realized both in static and kinematic variants). Numerical results are obtained in static approximation for two types of surface loading — steady and sinusoidally varying — along the length of the coating. An emphasis is made on the necessity of allowing for tangential stresses when studying the stress state of the coating as they can be rather significant upon bending.

**Keywords:** elastic coverage; theory of elasticity; asymptotic method.

Представим балку с покрытием как соединение двух упругих слоев, контактирующих без проскальзывания по некоторой плоскости. Напряженное состояние каждого слоя опишем системой дифференциальных уравнений плоской задачи теории упругости. Полагая, что толщина соединения значительно меньше его длины, решение этой системы уравнений для каждого слоя найдем асимптотическим методом, в качестве малого параметра примем половину толщины слоя. Выполнив условия непрерывности напряженно-деформированного состояния, из принципа минимума потенциальной энергии запишем систему разрешающих уравнений и граничные условия для них.

*Асимптотический алгоритм.* Систему уравнений плоской задачи теории упругости запишем в следующей форме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau}{\partial x} = 0, \quad G \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = \tau, \\ E \frac{\partial u}{\partial x} = \sigma_x - \nu \sigma_z, \quad E \frac{\partial w}{\partial z} = \sigma_z - \nu \sigma_x. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_x$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau$  — нормальные и касательное напряжения;  $u$ ,  $w$  — компоненты перемещения;  $E$ ,  $\nu$  — модуль упругости и коэффициент Пуассона;

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

модуль сдвига. Возможность использования этой системы уравнений подробно обоснована в монографии [1], где предположено отсутствие внешней нагрузки на соединение в направлении, перпендикулярном к боковой поверхности.

Решение системы найдем в прямоугольнике  $x, z \in [2L \times 2h]$ . Предположим, что длина прямоугольника  $2L$  значительно больше его высоты  $2h$ . Таким образом, при построении асимптотического алгоритма величину  $h$  примем в качестве ма-

лого параметра и искомые функции представим следующими степенными рядами:

$$\begin{aligned} u = \sum_{s=1,3}^{2n-1} (h^{s-1} u_1^s + h^{s-2} u_2^s); \quad w = \sum_{s=1,3}^{2n-1} (h^{s-2} w_1^s + h^{s-1} w_2^s); \\ \tau = \sum_{s=1,3}^{2n-1} (h^{s-2} \tau_1^s + h^{s-1} \tau_2^s); \quad \sigma_x = \sum_{s=1,3}^{2n-1} (h^{s-1} \sigma_{x1}^s + h^{s-2} \sigma_{x2}^s); \\ \sigma_z = \sum_{s=1,3}^{2n-1} (h^{s-1} \sigma_{z1}^s + h^{s-2} \sigma_{z2}^s). \end{aligned} \quad (2)$$

Воспользуемся стандартной процедурой асимптотического метода [2–7]. Подставим ряды (2) в уравнения (1), приведем подобные члены и при одинаковых степенях малого параметра коэффициенты приравняем к нулю. В результате для определения коэффициентов разложений получим рекуррентную систему уравнений, решение которой запишем только для первого приближения. Полагая  $s = n = 1$ , получим следующие выражения параметров напряженно-деформированного состояния упругого слоя:

$$\begin{aligned} u = f_4 + f_2 + z \left( \frac{f_1}{G} - \frac{df_3}{dx} \right); \\ w = f_3 + z \left( \frac{1-\nu^2}{E} f_5 - \nu \frac{df_2}{dx} \right); \\ \tau = f_1 - z \left( E \frac{d^2 f_2}{dx^2} + n \frac{df_5}{dx} \right); \quad \sigma_z = f_5 - z \frac{df_1}{dx}; \\ \sigma_x = \nu f_5 + E \left( \frac{df_4}{dx} + \frac{df_2}{dx} \right) + z \left[ (2+\nu) \frac{df_1}{dx} - E \frac{d^2 f_3}{dx^2} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $f_1, f_2, f_3, f_4, f_5$  — пока неопределенные функции координаты  $x$ .

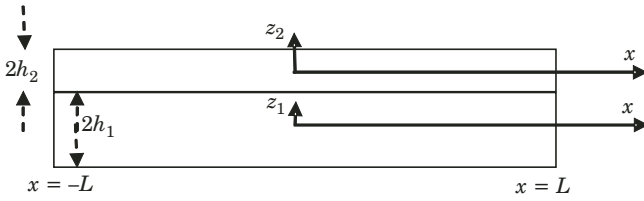


Рис. 1. Схема соединения

**Модель деформирования соединения.** Соотношения (3) используем для описания напряженных состояний балки и покрытия. Пусть  $u_1, w_1, \sigma_{x1}, \sigma_{z1}, \tau_1$  — характеристики НДС балки;  $u_2, w_2, \sigma_{x2}, \sigma_{z2}, \tau_2$  — характеристики НДС слоя покрытия;  $E_i, G_i, \nu_i$  ( $i = 1, 2$ ) — параметры упругости;  $2h_i$  — толщины слоев. Для балки и покрытия используем системы координат  $(z_1, x)$ ,  $(z_2, x)$  с началом отсчета в центре тяжести каждого слоя (рис. 1).

Описывая деформирование балки используем соотношения (3), содержащие пять неопределенных функций —  $f_{11}, f_{21}, f_{31}, f_{41}, f_{51}$ . Деформацию опишем с помощью функций  $f_{12}, f_{22}, f_{32}, f_{42}, f_{52}$ . Итак,

$$\begin{aligned} u_k &= f_{4k} + f_{2k} + z_k \left( \frac{f_{1k}}{G_k} - \frac{df_{3k}}{dx} \right), \\ w_k &= f_{3k} + z_k \left( \frac{1 - \nu_k^2}{E_k} f_{5k} - \nu_k \frac{df_{2k}}{dx} \right), \\ \tau_k &= f_{1k} - z_k \left( E_k \frac{d^2 f_{2k}}{dx^2} + \nu_k \frac{df_{5k}}{dx} \right), \\ \sigma_{zk} &= f_{5k} - z_k \frac{df_{1k}}{dx}, \\ \sigma_{xk} &= \nu_k f_{5k} + E_k \left( \frac{df_{4k}}{dx} + \frac{df_{2k}}{dx} \right) + \\ &+ z_k \left[ (2 + \nu_k) \frac{df_{1k}}{dx} - E_k \frac{d^2 f_{3k}}{dx^2} \right], \quad k = 1, 2. \end{aligned} \quad (4)$$

Для удовлетворения условий непрерывности напряженно-деформированного состояния имеем десять произвольных функций. Пусть соединение нагружено нормальной поверхностной нагрузкой интенсивностью  $q$ , приложенной к слою покрытия. Тогда

$$\sigma_{z2}(x, h_2) = q, \quad \sigma_{z1}(x, -h_1) = 0,$$

$$\tau_2(x, h_2) = 0, \quad \tau_1(x, -h_1) = 0,$$

$$\sigma_{z2}(x, -h_2) = \sigma_{z1}(x, h_1), \quad \tau_2(x, -h_2) = \tau_1(x, h_1),$$

$$u_2(x, -h_2) = u_1(x, h_1), \quad w_2(x, -h_2) = w_1(x, h_1).$$

Из этих восьми соотношений определим восемь произвольных функций, выразив их через две функции —  $f_{32}, f_{42}$ .

**Вывод разрешающих уравнений.** Определяя две оставшиеся неизвестными функции, воспользуемся принципом минимума потенциальной энергии системы. Вариации компонент продольной деформации принимают вид:

$$\delta \varepsilon_{x1} = \frac{d\delta u_1}{dx} = \frac{d\delta f_{42}}{dx} + (h_1 + h_2 - z_1) \frac{d^2 \delta f_{32}}{dx^2},$$

$$\delta \varepsilon_{x2} = \frac{d\delta u_2}{dx} = \frac{d\delta f_{42}}{dx} - z_2 \frac{d^2 \delta f_{32}}{dx^2}.$$

Нетрудно проверить, что вариации деформаций сдвига и обжатия в данной модели равны нулю. Поэтому вариацию потенциальной энергии деформации соединения можем записать в следующей форме:

$$\delta \Pi = \int_{-L}^L \left\{ \int_{-h_1}^{h_1} \sigma_{x1} \delta \varepsilon_{x1} dz_1 + \int_{-h_2}^{h_2} \sigma_{x2} \delta \varepsilon_{x2} dz_2 \right\} dx.$$

Вариация работы поверхностной нормальной распределенной нагрузки интенсивностью  $q$  составит

$$\delta A = \int_{-L}^L q \delta f_{32} dx.$$

Работу торцевой нагрузки представим в следующей форме:

$$\begin{aligned} \delta A^* &= \left[ (T_1^* + T_2^*) \delta f_{42}^* + \right. \\ &+ [(h_1 + h_2) T_1^* - M_1^* - M_2^*] \frac{d\delta f_{32}^*}{dx} \Big]_{-L}^L - \\ &- \left\{ \left[ (h_1 + h_2) \frac{dT_1^*}{dx} - \frac{dM_1^*}{dx} - \frac{dM_2^*}{dx} \right] \delta f_{32}^* \right\}_{-L}^L. \end{aligned}$$

Здесь

$$T_i = \int_{-h_i}^{h_i} \sigma_{xi} dz_i, \quad M_i = \int_{-h_i}^{h_i} \sigma_{xi} z_i dz_i \quad (i = 1, 2) —$$

усилия и моменты в слоях (звездочкой отмечены их граничные значения).



Полагая  $\delta\Pi = \delta A + \delta A^*$ , приводя подобные члены и приравнявая нулю коэффициенты при независимых вариациях искомых функций, получаем уравнения равновесия и граничные условия. Для определения двух неизвестных функций имеем два уравнения равновесия:

$$\frac{dT_1}{dx} + \frac{dT_2}{dx} = 0,$$

$$(h_1 + h_2) \frac{d^2 T_1}{dx^2} - \frac{d^2 M_1}{dx^2} - \frac{d^2 M_2}{dx^2} = q.$$

Записанная система уравнений имеет шестой порядок. Кинематические граничные условия для нее принимают вид

$$x = \pm L: \delta f_{32} = \delta f_{32}^*, \delta f_{42} = \delta f_{42}^*, \frac{d\delta f_{32}}{dx} = \frac{d\delta f_{32}^*}{dx}.$$

Статические граничные условия можно записать следующим образом:

$$x = \pm L: T_1 + T_2 = T_1^* + T_2^*,$$

$$(h_1 + h_2)T_1 - M_1 - M_2 = (h_1 + h_2)T_1^* - M_1^* - M_2^*,$$

$$(h_1 + h_2) \frac{dT_1}{dx} - \frac{dM_1}{dx} - \frac{dM_2}{dx} =$$

$$= (h_1 + h_2) \frac{dT_1^*}{dx} - \frac{dM_1^*}{dx} - \frac{dM_2^*}{dx}.$$

Преобразуем уравнения равновесия с учетом (4). В результате получим систему уравнений шестого порядка, решение которых принимает вид

$$f_{32} = a_1 \int \int \int \int q dx^4 + a_2 \int \int q dx^2 +$$

$$+ a_3 q + C_1 \frac{x^3}{6} + C_2 \frac{x^2}{2} + C_3 x + C_4,$$

$$f_{42} = b_1 \int \int \int q dx^3 + b_2 \int q dx +$$

$$+ b_3 \frac{dq}{dx} + b_4 C_1 \frac{x^2}{2} + C_5 x + C_6.$$

Здесь  $a_1, \dots, b_4$  — константы, содержащие механические характеристики соединения;  $C_1, \dots, C_6$  — константы интегрирования.

**Результаты вычислений.** Рассмотрено соединение со следующими параметрами:

$$L = 50 \text{ см}, h_1 = 0,3 \text{ см}, h_2 = 0,03 \text{ см},$$

$$E_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ МПа}, E_2 = 51 \cdot 10^2 \text{ МПа},$$

$$\nu_1 = 0,3, \nu_2 = 0,25.$$

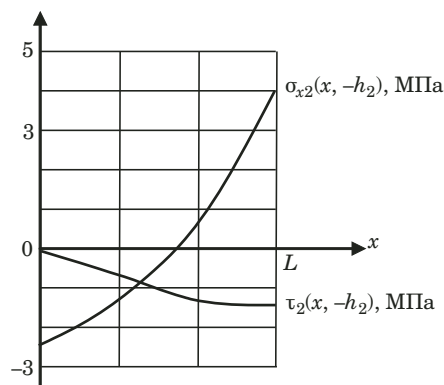


Рис. 2. Распределение напряжений в слое покрытия

На торцах соединения выполнены граничные условия, соответствующие жесткой заделке балки:

$$u_1(\pm L, 0) = 0, w_1(\pm L, 0) = 0, \frac{dw_1}{dx}(\pm L, 0) = 0.$$

Вычисления проводили для двух статически эквивалентных вариантов нагрузки — постоянной нагрузки интенсивностью  $q = -0,01$  МПа и синусоидальной нагрузки

$$q_1 = 0,01 \frac{\pi}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2L} (x - L) \right] \text{ МПа}.$$

Сравнение двух этих напряженных состояний показывает, что при переменной нагрузке основные напряжения в соединении приблизительно на 15 – 17 % превышают напряжения от постоянной нагрузки.

Покрывтие слабо влияет на напряжения в балке. Максимальные значения они принимают на торцах соединения. Нормальные  $\sigma_{z1}$  и касательные  $\tau_1$  напряжения пренебрежимо малы по сравнению с напряжениями  $\sigma_{x1}$ .

График изменения напряжений в слое покрытия представлен на рис. 2. Напряжения обжатия  $\sigma_{z2}$  близки по величине к значению распределенной нагрузки и при исследовании прочности покрытия ими можно пренебречь. Однако касательные напряжения  $\tau_2$  сравнимы со значением основных напряжений  $\sigma_{x2}$ . В некоторых точках касательные напряжения превышают нормальные напряжения, что следует учитывать при оценке прочности покрытия.

Отметим эффективность предложенного метода по сравнению с другими методами использования асимптотического алгоритма при построении моделей деформирования плоских упругих тел. Например, при моделировании изгиба методом степенных рядов [4] в качестве первого приближения обычно используют схему Кирхгофа, в которой пренебрегают касательными напряже-

ниями  $\tau_1$  и напряжениями  $\sigma_{z1}$  обжатия. В этом случае невозможно выполнить условия непрерывности напряжений на плоскости контакта балки и покрытия, следовательно, в первом приближении модель не будет корректной. Приходится использовать более высокие приближения, что существенно увеличивает трудоемкость расчетов. Предложенный вариант асимптотического метода позволяет построить корректную модель уже в первом приближении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мусхелишвили Н. И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. — М.: Наука, 1966. — 707 с.
2. Агаловян Л. А. Асимптотическая теория анизотропных пластин. — М.: Наука, 1997. — 414 с.
3. Гольденвейзер А. Л. Построение приближенной теории изгиба пластин методом асимптотического интегрирования уравнений теории упругости / Прикладная математика и механика. 1962. Т. 26. № 4. С. 669 – 686.
4. Рябенков Н. Г., Файзуллина Р. Ф. О единой асимптотической природе методов решения задачи теории упругости для плит и пластин / ПММ. 2006. Т. 70. Вып. 3. С. 440 – 448.
5. Рябенков Н. Г. Полигармонические функции в структурах точных решений теории упругости / Математика. 2013. № 7. С. 45 – 51.
6. Ryabenkov N. G. Polyharmonic functions in structures of exact solutions of elastic theory / Russian mathematics. 2013. Vol. 57. N 7. P. 39 – 44.
7. Рябенков Н. Г., Файзуллина Р. Ф. Асимптотический метод в теории деформирования плоского упругого тела / Механика твердого тела. 2005. № 3. С. 53 – 59.

## REFERENCES

1. Muskhelishvili N. I. Some primal problems of the mathematical theory of elasticity. — Moscow: Nauka, 1966. — 707 p. [in Russian].
2. Agalovyan L. A. Asymptotic the theory of non-isotropic plates. — Moscow: Nauka, 1997. — 414 p. [in Russian].
3. Gol'denveizer A. L. Construction of the approached theory of curving of plates a method of asymptotic integration of the equations of the theory of elasticity / Prikl. Matem. Mekh. 1962. Vol. 26. N 4. P. 669 – 686 [in Russian].
4. Ryabenkov N. G., Faizullina R. F. About the uniform asymptotic nature of methods of solution of a problem of the theory of elasticity for plates and plates / Prikl. Matem. Mekh. 2006. Vol. 70. Issue 3. P. 440 – 448 [in Russian].
5. Ryabenkov N. G. Polyharmonic of functions in structures of exact solutions of the theory of elasticity / Matematika. 2013. N 7. P. 45 – 51 [in Russian].
6. Ryabenkov N. G. Polyharmonic functions in structures of exact solutions of elastic theory / Russian mathematics. 2013. Vol. 57. N 7. P. 39 – 44.
7. Ryabenkov N. G., Faizullina R. F. Asimptotichesky method in the theory of deformation of a flat elastic body / Mekh. Tv. Tela. 2005. N 3. P. 53 – 59 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-55-60

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА МАТЕРИАЛА ИЗ УПРУГОГО СОСТОЯНИЯ В УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОЕ

© Виктор Михайлович Маркочев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия; e-mail: VMMark@yandex.ru

*Статья поступила 4 мая 2017 г.*

Цель работы — создание математической модели перехода конструкционного материала из упругого состояния в упругопластическое в процессе растяжения образца. Модель базируется на модифицированном трехпараметрическом операторе перехода от одной математической функции к другой. Предложена методика математической аппроксимации перехода системы из одного состояния в другое. Описан соответствующий алгоритм, который обеспечивает обобщенное каноническое описание перехода вне зависимости от вида функций, описывающих поведение системы до и после перехода. Методика применена для описания перехода двух конструкционных материалов от упругого к упругопластическому состоянию в процессе растяжении соответствующих образцов. Математически описаны начальные участки диаграммы с использованием трех эмпирических параметров. Установлены роли каждого из трех эмпирических параметров — предельно допустимой относительной деформации, скорости перехода и асимметрии перехода. Предложена и обоснована статистическая трактовка упругопластического перехода. Получены математические выражения для интегральной функции вероятностей и функции плотности вероятности, которые дают численные статистические оценки степени изменения состояния структурных элементов материала в процессе нагружения. Полученное аналитическое описание начального участка диаграммы растяжения материала можно использовать для перестройки диаграмм в связи с моделированием процессов деформирования при реверсивном упругопластическом нагружении.

**Ключевые слова:** система; изменение состояния; диаграмма растяжения; напряжение; относительная деформация; предел текучести; оператор перехода; упругопластический переход; аппроксимация; эмпирические параметры; статистическое описание; скорость перехода.

## A MATHEMATICAL MODEL OF TRANSITION OF THE MATERIAL FROM ELASTIC TO ELASTO-PLASTIC STATE

© Viktor M. Markochev

National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, Russia; e-mail: VMMark@yandex.ru

*Submitted May 4, 2017.*

The goal of this study is to develop a mathematical model of the transition of the structural material from elastic state to elastoplastic state upon tension. The model is based on a modified three-parameter transition operator from one mathematical function to another. A procedure of the mathematical approximation of the transition and corresponding algorithm, which provides a generalized canonical description of the transition, regardless of the form of the functions that characterize the system behavior before and after the transition are presented. The technique is used to describe the transition of two structural materials from the elastic to elastoplastic state upon tension of the samples. Initial sections of the tension diagram are described using three empirical parameters. The role of each of them — maximum permissible relative deformation, transition rate and asymmetry of the transition — are determined. Statistical interpretation of the elastoplastic transition is developed and substantiated. Mathematical expressions for the integral probability function and probability density functions that provide numerical statistical estimation of the degree of change in the state of the structural elements of the material during loading are derived. Analytical description of the initial part of the tension diagram of the material can be used to rearrange the diagrams when modeling deformation processes in conditions of reversible elastoplastic loading.

**Keywords:** system; state change; tension diagram; stress; relative deformation; yield stress; elastic-plastic transition; approximation; empirical parameters; statistical description; transition rate.

Эмпирически установлено, что при растяжении образца при нагрузке, примерно равной половине разрушающей, наблюдается переход от упругого состояния материала к упругопластическому. Это привело к введению чрезвычайно важного понятия «предел текучести», разделяющего эти два состояния. Под пределом текучести понимают напряжение  $\sigma_y$ , по достижении которого в материале появляются необратимые изменения, которые оценивают в терминах необратимой пластической деформации. Именно большое значение упругопластического перехода привело к введению общепринятого понятия «условный предел текучести», под которым понимают напряжение  $\sigma_{0,2}$ , при котором относительная пластическая деформация образца достигает 0,2 %.

Для большинства конструкционных материалов переход от упругого состояния к упругопластическому происходит постепенно, но достаточно быстро, и для его описания требуется гладкая функция. Параметры этой функции для конкретного материала могут быть получены только в процессе аппроксимации начального участка экспериментальной диаграммы растяжения.

Цель данной работы состоит в применении предложенной аппроксимирующей функции и соответствующего алгоритма для аппроксимации участка упругопластического перехода диаграммы растяжения с использованием трех эмпирических параметров, а также в разработке метода статистического исследования процесса перехода в пластическое состояние.

*Математическое обеспечение процесса аппроксимации.* Математические операторы, обеспечивающие плавный переход от одной непрерывной функции к другой, рассмотрены в [1, 2]. Здесь для описания перехода от одной выпуклой функции  $y_1(x)$  к другой выпуклой функции  $y_2(x)$

предложено использовать определенный интеграл

$$Y(x, x_0, n, s) = \int_0^x y(x, x_0, n, s), \quad (1)$$

где

$$y(x, x_0, n, s) = \frac{y'_1(x) + y'_2(x) \left( \frac{x}{x_0} \right)^{ns}}{\left[ 1 + \left( \frac{x}{x_0} \right)^n \right]^s}, \quad (2)$$

$y'_1(x)$  и  $y'_2(x)$  — производные по  $x$  от функций  $y_1(x)$  и  $y_2(x)$  соответственно,  $x_0$ ,  $n$  и  $s$  — эмпирические параметры.

Функцию (2) можно преобразовать, представив в каноническом виде

$$F(x, x_0, n, s) = \frac{y(x, x_0, n, s) - y'_1(x)}{y'_2(x) - y'_1(x)}. \quad (3)$$

Функция (3) в области перехода изменяется от 0 до 1 и имеет вид, характерный для интегральной функции вероятности [3]. Производная от этой функции по  $x$

$$p(x, x_0, n, s) = F'(x, x_0, n, s) \quad (4)$$

имеет форму, характерную для функции плотности вероятности. Поэтому функции (3) и (4) дают относительную оценку стадии перехода при заданном значении  $x$ .

При конкретных нелинейных функциях

$$y_1(x) = 4\sqrt[3]{x}, \quad (5)$$

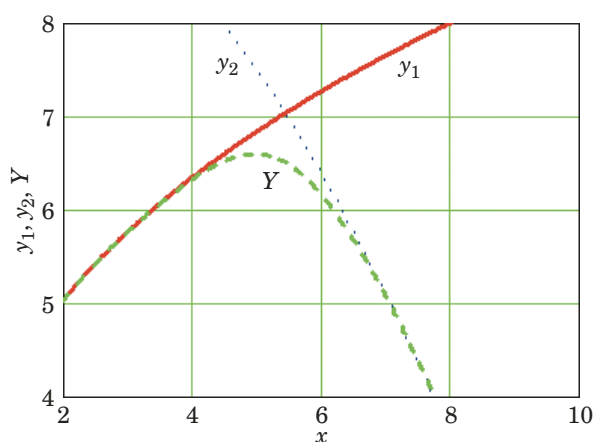
$$y_2(x) = 10 - 0,1x^2 \quad (6)$$

получаем в соответствии с (2) и (1) картину перехода, показанную на рис. 1.

На рис. 2 приведены графики производных от функций (5) и (6) и кривая перехода (2) в зависимости от  $x$ .

Кривые, соответствующие функциям (3) и (4), представлены на рис. 3. Видно, что переход осуществляется в диапазоне изменения  $x$  от 3 до 9.

*Аппроксимация диаграммы растяжения.* На рис. 4 показана начальная часть машинной диаграммы растяжения в координатах напряжение — относительная деформация, а также две прямые, соответствующие упругой линии машинной диаграммы с наклоном  $K$  и реальной упругой линии с наклоном  $E$ , где  $E$  — модуль Юнга. Наклон  $K$  получен обработкой семи первых экспериментальных точек машинной диаграммы методом наименьших квадратов.



**Рис. 1.** Функция перехода  $Y$  от функции  $y_1$  к функции  $y_2$  при  $x_0 = 5,226$ ;  $n = 10,04$ ;  $s = 1,321$



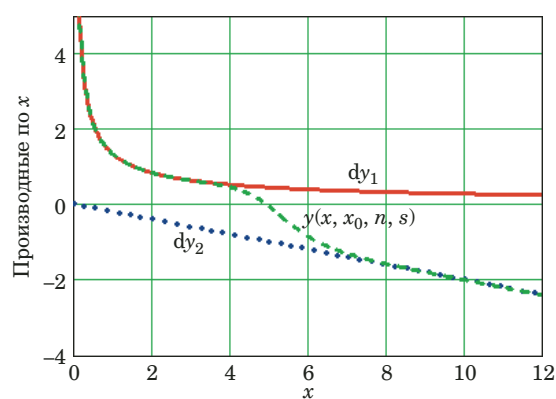


Рис. 2. Кривые производных  $dy_1$  и  $dy_2$  и переходная кривая  $y(x, x_0, n, s)$

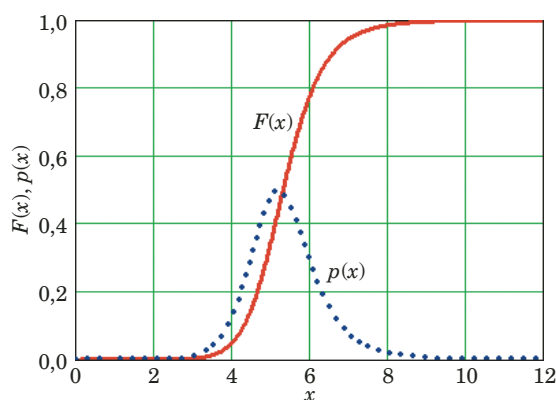


Рис. 3. Кривые интегральной вероятности  $F(x)$  и плотности вероятности  $p(x)$

На машинной диаграмме видно 29 экспериментальных точек,  $i = 1 \dots 29$ . Пересчет относительных деформаций от машинной диаграммы к реальной осуществляется по точкам в соответствии с уравнением

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{yi} + (\varepsilon_{mi} - \varepsilon_{ki}), \quad (7)$$

где  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_{mi}$  и  $\varepsilon_{ki}$  — относительные деформации — реальная, машинная и машинная упругая соответственно.

В результате получаем перестроенную диаграмму растяжения, показанную на рис. 5. Здесь же приведены упругая прямая и прямая деформационного упрочнения. Наклон упругой прямой равен  $E$ , наклон прямой деформационного упрочнения  $D$  получен обработкой семи по-

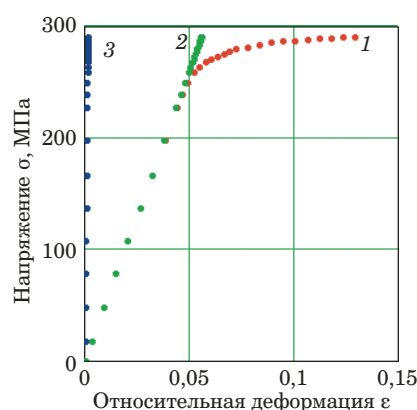


Рис. 4. Начальная часть машинной диаграммы растяжения: 1 — машинная диаграмма; 2 — упругая линия машинной диаграммы; 3 — реальная упругая линия

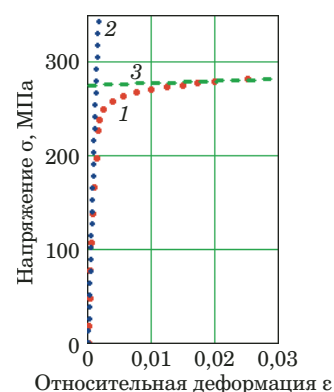


Рис. 5. Перестроенная диаграмма (1), ее упругая прямая (2) и прямая деформационного упрочнения (3)

следних точек машинной диаграммы методом наименьших квадратов.

Результаты, показанные на рис. 4 и 5, относятся к обработке диаграммы материала 1. Аналогично обработана диаграмма для материала 2. Механические свойства двух этих материалов приведены в табл. 1.

На рис. 6 показаны экспериментальные диаграммы материалов 1 и 2, а также аппроксимирующие кривые, полученные с применением функций (1) и (2).

Функции (5) и (6) имеют следующий вид (см. рис. 5):

$$y_1(x) = Ex, \quad (8)$$

$$y_2(x) = Dx + C, \quad (9)$$

где  $C$  — координата точки пересечения прямой (9) с осью напряжений на рис. 5.

Таблица 1. Механические свойства материалов

| Материал | Модуль упругости $E$ , МПа | Модуль деформационного упрочнения $D$ , МПа | Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа | Полная деформация на пределе текучести $\varepsilon_s$ , % |
|----------|----------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1        | $2 \cdot 10^5$             | 231,1                                       | 254,6                                          | 0,327                                                      |
| 2        | $1 \cdot 10^5$             | 844,2                                       | 227,5                                          | 0,428                                                      |

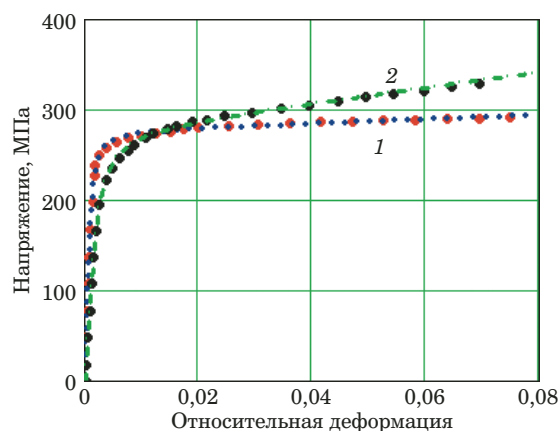


Рис. 6. Диаграммы растяжения (точки) и аппроксимирующие кривые для материалов 1 и 2

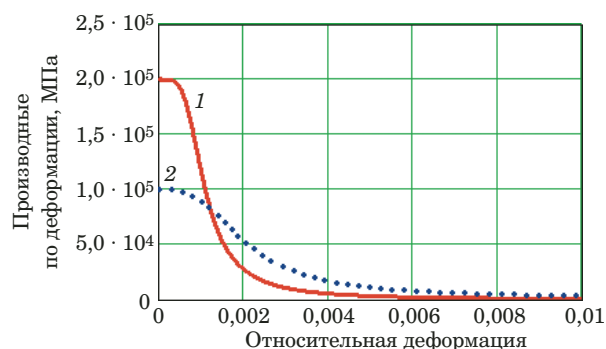


Рис. 7. Переходные кривые от упругого упрочнения к деформационному упрочнению для материалов 1 (1) и 2 (2)

Используемая функция (2) принимает вид

$$y(x, x_0, n, s) = \frac{E + D(x/x_0)^{ns}}{[1 + (x/x_0)^n]^s}. \quad (10)$$

Чтобы получить значения эмпирических коэффициентов в формуле (1), использовали нелинейный метод наименьших квадратов. Эти коэффициенты приведены в табл. 2.

На рис. 7 представлены кривые, аналогичные кривой перехода на рис. 2. Они получены с использованием уравнения типа (3):

$$F(x, x_0, n, s) = \frac{y(x, x_0, n, s) - E}{D - E}. \quad (11)$$

На рис. 8 приведены кривые, аналогичные интегральной кривой на рис. 3.

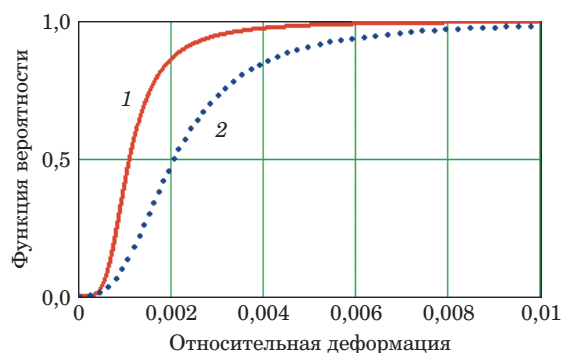


Рис. 8. Интегральные функции вероятности для материалов 1 (1) и 2 (2)

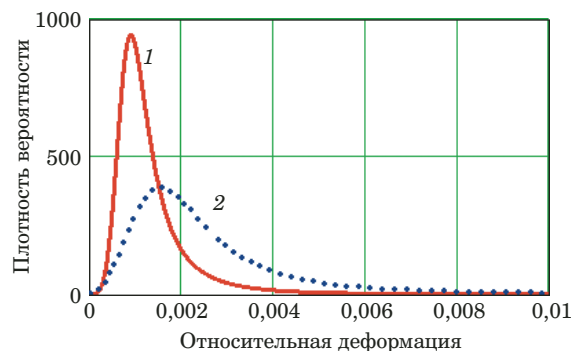


Рис. 9. Функции плотности вероятности для материалов 1 (1) и 2 (2)

На рис. 9 показаны кривые, аналогичные кривой плотности вероятности на рис. 3. Они получены численным дифференцированием уравнения (11) по относительной деформации.

## Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены также значения коэффициентов корреляции  $V$  элементов вектора  $\sigma$  и вектора  $\sigma_1$ , полученного по аппроксимирующей формуле (1), а также коэффициенты качества аппроксимации  $S$  [4]. Значение  $S$  — среднее квадратическое отклонение экспериментальных точек от соответствующих точек аппроксимирующей кривой, которое вычисляется по формуле

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{(\sigma_i - \sigma_{1i})^2}{k - 2}}, \quad (12)$$

где  $\sigma$  — вектор напряжений;  $\sigma_{1i}$  — вектор напряжений, вычисленный по формуле (1) для соответ-

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты аппроксимации перехода упругость – пластичность

| Материал | $x_0$                | $n$  | $s$   | $V$   | $S$ , МПа |
|----------|----------------------|------|-------|-------|-----------|
| 1        | $8,77 \cdot 10^{-4}$ | 4,44 | 0,544 | 0,999 | 3,9       |
| 2        | $1,84 \cdot 10^{-3}$ | 2,94 | 0,787 | 0,999 | 3,45      |

ствующих значений вектора относительных деформаций  $\epsilon$ ;  $k$  — число экспериментальных точек,  $k = 29$ .

Возникает вопрос о возможной вероятностно-статистической трактовке результатов на рис. 8 и 9. Конструкционный материал представляет собой сложную систему из различных структурных составляющих. Поэтому трудно ожидать, что все они при нагружении и, что не менее важно, при накоплении в образце неравномерно распределенной по объему образца энергии упругой деформации могут одновременно изменить свое состояние. Скорее всего, изменение состояния структурных составляющих образца от «упругого» на «пластическое» происходит постепенно и кривые на рис. 8 и 9 приобретают статистический смысл. Эту гипотезу подтверждают исследования акустической эмиссии в процессе нагружения образца, которые показывают, что число и частота испускания акустических «импульсов» нарастают до достижения условного предела текучести [5, 6]. И сам факт испускания дискретных акустических импульсов свидетельствует о дискретной перестройке отдельных структурных составляющих материала.

В дополнение к этому укажем на принцип Мазинга [7]. В соответствии с этим принципом поведение сплошного образца при переходе в упругопластическое состояние эквивалентно поведению системы параллельных стержней, заполняющих объем образца, при условии, что каждый стержень наделен своим напряжением, при котором он переходит в пластическое состояние. Принцип Мазинга не противоречит, а скорее служит обоснованием предложенной эмпирической трактовке описания перехода упругого состояния в упругопластическое с применением функций вероятности и плотности вероятности (см. рис. 9).

Имеются и другие доказательства неравномерности пластической деформации. Среди них появление и распространение полос Чернова – Людерса, эффект Баушингера и эффект Портевена – Ле-Шателье.

В табл. 3 приведены значения формально вычисленных [4] значений математического ожидания (среднего значения случайной величины  $\epsilon$ )  $M$  и стандартного отклонения  $\Sigma$  для двух материалов.

В табл. 4 представлены значения долей структурных составляющих, изменивших свое состояние, для разных относительных деформаций.

Отметим, что значения  $x_0$ , приведенные в табл. 1, существенно меньше упругопластических деформаций  $\epsilon_s$  при напряжениях, равных условному пределу текучести. При этом перестройке уже подвержены (30 – 40) % структурных составляющих, на условном пределе текучести в пластическое состояние переходит (80 – 90) % составляющих. Отношение напряжений  $\sigma_{x_0}$  к условному пределу текучести  $\sigma_{0,2}$  равно (0,64 – 0,7). Это необходимо учитывать в расчете на прочность при реверсивном упругопластическом нагружении [7, 8]. Данные, приведенные в табл. 4, следует рассматривать как предварительные, стимулирующие подобные исследования упругопластического перехода, при котором происходит резкое (на два и более порядка) уменьшение скорости изменения напряжений с увеличением деформаций.

Суть эмпирических коэффициентов в табл. 2 — значение относительной деформации  $x_0$  приближенно соответствует математическому ожиданию. Напряжения  $\sigma_{x_0}$  примерно в 1,5 раза меньше условного предела текучести, что позволяет рассматривать значения  $\sigma_{x_0}$  как предельно допустимые при расчетах на прочность.

Параметр  $n$  определяет скорость перехода в пластическое состояние и ширину кривых на рис. 9, от параметра  $s$  зависит асимметрия этих кривых.

Некоторые материалы, например, малоуглеродистая сталь, имеют площадку текучести, которой предшествует «зуб» текучести. Если для целей расчета зубом текучести пренебречь, то упругопластический переход будет описан при  $C = 0$  в уравнении (9). При достаточно большом числе экспериментальных точек на зубе текучести уравнение (10) для его описания получают при  $D < 0$  в уравнении (9).

**Таблица 3.** Параметры вероятностных распределений

| Материал | $M$                  | $\Sigma$             |
|----------|----------------------|----------------------|
| 1        | $1,38 \cdot 10^{-3}$ | $1,36 \cdot 10^{-3}$ |
| 2        | $2,72 \cdot 10^{-3}$ | $2,93 \cdot 10^{-3}$ |

**Таблица 4.** Доли структурных составляющих, претерпевших переход в пластическое состояние

| Материал | $x_0$                | Напряжение $\sigma_{x_0}$ (МПа) при $x_0$ | Доля пластичности $\lambda$ при $x_0$ | Полная деформация $\epsilon_s$ при $\sigma_{0,2}$ | Доля пластичности $\lambda_{0,2}$ при $\epsilon_s$ | $\sigma_{x_0}/\sigma_{0,2}$ |
|----------|----------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1        | $8,77 \cdot 10^{-4}$ | 162,7                                     | 0,314                                 | $3,27 \cdot 10^{-3}$                              | 0,958                                              | 0,639                       |
| 2        | $1,84 \cdot 10^{-3}$ | 159,1                                     | 0,418                                 | $4,28 \cdot 10^{-3}$                              | 0,866                                              | 0,699                       |

Отметим важное обстоятельство, связанное с условным пределом текучести. Для стали при напряжениях 400 МПа допуск на относительную пластическую деформацию 0,002 равен упругой деформации. Отношение упругой деформации к допуску равно  $\sigma_{0,2}/0,002E$ , т.е. существенно увеличивается с ростом прочности и с уменьшением модуля упругости. В той же пропорции растет и отношение энергии упругой деформации к энергии пластической деформации при допуске 0,002. Это обстоятельство оказывает малое влияние при больших запасах прочности для традиционных материалов, но его следует учитывать при использовании новых высокопрочных материалов с низким модулем упругости. Для расчета на прочность при реверсивном упругопластическом нагружении и обеспечения сопоставимости результатов этих расчетов необходимо принять соглашение о снижении условного предела текучести, например на 20 %.

В заключение отметим, что использование рассмотренной методики аппроксимации упругопластического перехода и приведения перехода к каноническому виду (3) или (10) возможно только при использовании современных информационных технологий, например, программы Mathcad. При этом сохраняется универсальность предложенной методики, ее применимость для эмпирического описания разных изменений состояния различных систем, в том числе для математического описания перелома на температурной кривой длительной прочности материалов в логарифмических координатах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Александрова О. В., Маркочев В. М.** Математическое описание диаграмм деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 4. С. 49 – 52.
2. **Маркочев В. М., Александрова О. В.** Дробно-степенная функция для описания распределения вероятностей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 71 – 73.
3. **Маркочев В. М.** О математическом обобщении формулы С. Я. Яремы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 60 – 62.
4. **Джонсон Н., Лион Ф.** Статистика и планирование в технике и науке. Методы обработки данных. — М.: Мир, 1980. — 610 с.
5. **Грешников В. А., Дробот Ю. Б.** Акустическая эмиссия. — М.: Издательство стандартов, 1976. — 276 с.
6. **Стоев П. И., Папилов И. И., Мощенок В. И.** Акустическая эмиссия титана / ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 15 – 22.
7. **Гохфельд Д. А., Садаков О. С.** Пластичность и ползучесть элементов конструкций при повторных нагружениях. — М.: Машиностроение, 1984. — 256 с.
8. **Маркочев В. М., Тарасов Н. И.** Моделирование процессов упругопластического деформирования защитных чехлов штуцеров оборудования / Атомная энергия. 2016. Т. 121. № 2. С. 85 – 90.
1. **Aleksandrova O. V., Markochev V. M.** The mathematical description of the deformation diagrams / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 4. P. 49 – 52 [in Russian].
2. **Markochev V. M., Aleksandrova O. V.** Fractional-power function to describe the probability distribution / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 11. P. 71 – 73 [in Russian].
3. **Markochev V. M.** On the mathematical generalization of the formula S. Ya. Yarema / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 5. P. 60 – 62.
4. **Johnson N., Leone F.** Statistics and experimental design in engineering and physical sciences. — New York: John Wiley & Sons, 1977.
5. **Greshnikov V. A., Drobot Yu. B.** Acoustic emission. — Moscow: Izd. standartov, 1976. — 276 p. [in Russian].
6. **Stoev P. I., Papirov I. I., Moshenok V. I.** Acoustic emission titanium / VANT. Ser. Vakuum Chist. Mater. Sverkhprov. 2006. N 1. P. 15 – 22 [in Russian].
7. **Gokhfel'd D. A., Sadakov O. S.** Plasticity and creep of structural elements under repeated loading. — Moscow: Mashinostroenie, 1984. — 256 p.
8. **Markochev V. M., Tarasov N. I.** Modeling of elastic-plastic deformation of protective covers hardware fittings / Atom. Énergiya. 2016. Vol. 121. N 2. P. 85 – 90 [in Russian].



DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-61-64

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЛАСТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В УСЛОВИЯХ ЛИНЕЙНОГО НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ

© Александр Дмитриевич Хван, Дмитрий Владимирович Хван, Алексей Алексеевич Воропаев, Юрий Борисович Рукин

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия; e-mail: tpm@vorstu.ru

*Статья поступила 3 ноября 2017 г.*

Представлена конструкция устройства для пластического сжатия длинномерных цилиндрических образцов в условиях линейного напряженного состояния. Данное устройство создано для исследования свойств металлов при пластическом деформировании в условиях немоного нагружения. При этом для получения точных опытных данных необходимо проводить испытания на одном длинномерном цилиндрическом образце, расчетная длина которого должна составлять более пяти диаметров. В целях предотвращения искривления сжимаемого длинномерного образца в предлагаемом устройстве используют поддерживающие конические секторы, изготовленные разрезкой на шесть или восемь равных частей заготовки в форме усеченного конуса с центральным продольным отверстием диаметром, равным диаметру испытываемого образца. Секторы связаны между собой двумя парами полуколец. На основе кинематического анализа подвижных звеньев устройства получено трансцендентное уравнение для определения угла конусности указанных секторов. Этот угол является функцией, зависящей от суммарного веса секторов, коэффициентов трения скольжения в соответствующих кинематических парах устройства. Для рассматриваемого устройства угол конусности секторов составил  $36^\circ$ . Данное устройство спроектировано и изготовлено для испытаний на сжатие образцов диаметром 16,5 мм и расчетной длиной 135 мм. Проведены испытания образцов из стали 45 в целях получения опытных данных для построения кривой течения и экспериментальной проверки диаграмм деформирования в условиях циклического растяжения – сжатия – растяжения – сжатия. Результаты сопоставления расчетных и опытных данных подтвердили достаточную точность определения напряжений в образце, что позволяет рекомендовать указанное устройство в качестве испытательной техники в механических лабораториях вузов и научно-исследовательских институтов.

**Ключевые слова:** устройство; пластическое сжатие; длинномерные цилиндрические образцы; напряжения; конические секторы; немоного нагружение; накопленная деформация.

## DEVICE FOR PLASTIC COMPRESSION OF LONG-DIMENSIONAL CYLINDRICAL SAMPLES IN LINEAR STRESS CONDITIONS

© Alexander D. Khvan, Dmitry V. Khvan, Alexey A. Voropaev, Yury B. Rukin

Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia; e-mail: tpm@vorstu.ru

*Submitted November 3, 2017.*

A design of the device for studying plastic compression of long cylindrical specimens under conditions of a linear stress state is presented. The device is developed to study the properties of metals under plastic deformation in conditions of nonmonotonic loading. The goal of getting the accurate experimental data entails the necessity of carrying out tests using one long-length cylindrical sample, with the calculated length being more than five diameters. To prevent flexure of the long-length sample upon compression, the support conical sectors made by cutting truncated cone shaped blank into 6 or 8 equal parts with a central longitudinal hole having a diameter equal to the diameter of the test sample are used. The sectors are coupled by two pairs of semirings. A transcendental equation is obtained for determination of the taper angle of those sectors on the basis of kinematic analysis of the mobile links. This angle depends on the total weight of the sectors and sliding friction coefficients in the corresponding kinematic pairs of the device. For the considered device, the taper angle of the sectors is  $36^\circ$ . This device is designed and manufactured for compression testing of the samples with a diameter of 16.5 mm and a gaged length of 135 mm. Samples from steel 45 are tested with a goal of the flow curve construction and experimental verification of the strain diagrams under conditions of cyclic



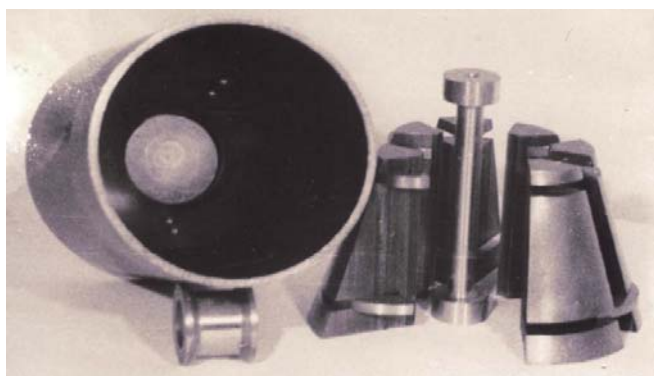


Рис. 2. Фотография устройства в разобранном виде

ям на образец 7 накладывают поддерживающие секторы 5 и скрепляют их полукольцами 6. При этом в целях предотвращения самопроизвольного раскрепления секторов перед установкой их в корпусе 1 следует плоскости разъема верхних и нижних полуколец 6 располагать перпендикулярно друг к другу и под углом  $10 - 15^\circ$  к плоскостям разреза секторов.

При сжатии образца до больших степеней деформации поддерживающие секторы по мере необходимости заменяют на другие соответствующих размеров  $L_i$  и  $d_i$ , связанные с рабочей длиной образца соотношением

$$L_i = l_i - 2d_i, \quad (1)$$

где  $l_i$  — рабочая длина образца. Для обеспечения этого условия рекомендуется поддерживающие секторы располагать приблизительно на одинаковых расстояниях от головок образца, для чего на основание 2 устанавливают круглую сменную пластину 11 необходимой толщины. Поэтому для проведения испытаний следует иметь набор из стальных пластин толщиной 3, 5, 7, 10 мм. По мере увеличения степени пластической деформации секторы 5 перемещаются вверх относительно образца. При достижении величины зазора между торцевыми поверхностями секторов и верхней головки образца 2–3 мм необходимо (после разгрузки и снятия пуансона и крышки с устройства), приподняв образец с секторами, поставить на основание 2, другую соответствующей толщины пластину, вызывая тем самым перемещение образца вверх относительно секторов. После повторной сборки всего устройства образец деформируют вновь до достижения указанного зазора. Замены пластин на другие проводят до тех пор, пока зазор между секторами и обеими головками образца не установится равным  $\sim 2$  мм.

Осевые деформации определяют по данным измерений перемещений в поперечном направ-

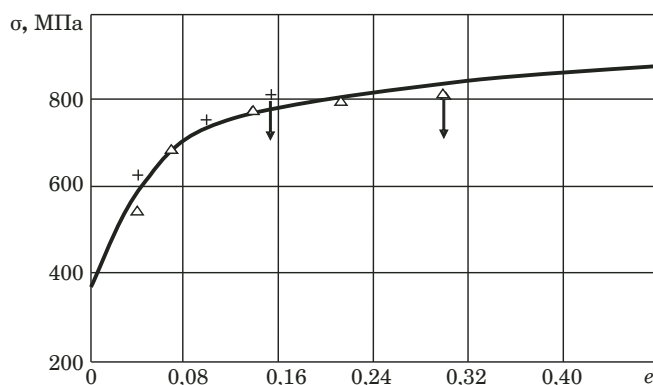


Рис. 3. Кривая течения: — — сжатие длинномерного образца; + — растяжение стандартного образца;  $\Delta$  — сжатие образца размерами  $\varnothing 18 \times 30$  мм

лении и на основе условия пластической несжимаемости материала согласно соотношению

$$\epsilon = (n_1 + n_2)/50d_0, \quad (2)$$

где  $n_1, n_2$  — показания индикаторов с точностью измерения 10 мкм;  $d_0$  — начальный диаметр образца.

В качестве примера определения угла конусности  $\alpha$  в устройстве рассмотрена пластическая осадка образца размерами  $d_0 = 16,5$  мм,  $l_p = 135$  мм из отожженной стали 45.

Получено соответствующее трансцендентное уравнение для расчета угла конусности секторов на основе анализа действующих в конической паре сектор 5 – корпус 1 сил, зависящее от угла  $\alpha$ , высоты секторов, коэффициентов сил трения в кинематических парах сектор 5 – корпус 1, сектор 5 – образец 7, сил давления секторов 5 на образец 1 и суммарного веса секторов.

В конической паре искомый расчетный угол конусности  $\alpha = 36^\circ$ .

Для испытуемого образца размерами  $d_0 = 16,5$  мм и  $l_p = 135$  мм ( $l_0 = 8,2d_0$ ) изготовлено устройство, представленное в разобранном виде на рис. 2.

Для обоснования возможности использования рассмотренного устройства в качестве испытательной техники при исследованиях механических свойств материалов были сопоставлены кривые течения, построенные по результатам испытания на растяжение и сжатие образцов из стали 45, отожженной при температуре  $1073^\circ$  К с выдержкой в течение трех часов (рис. 3).

Значения пределов текучести при этом практически совпали и составили  $\sim 364$  МПа, что позволяет принять исследуемую сталь начально изотропной. Интенсивность напряжений определяли по формуле

$$\sigma = P/F, \quad (3)$$



Рис. 4. Фотография недеформированного и сжатого длинномерного образцов

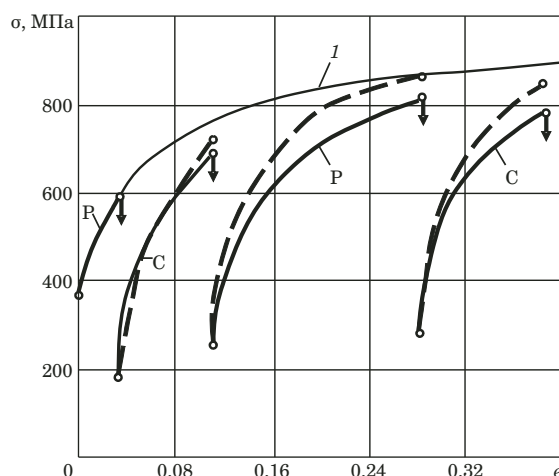


Рис. 5. Диаграммы знакопеременного деформирования (сталь 45): P – растяжение; C – сжатие

а интенсивность деформаций — по соотношению

$$e = \ln(l_0/l), \quad (4)$$

где  $P$  и  $F$  — соответственно сила сжатия и текущая площадь поперечного сечения образца.

На рис. 3 представлены также результаты испытания коротких образцов согласно методике [4, 5], а стрелками вниз отмечены начало образования шейки при растяжении и существенное искажение начальной формы (образование бочки) испытываемых коротких образцов. Деформации на образцах измеряли на каждой ступени нагружения после полной разгрузки с помощью инструментального микроскопа БМИ-1 с точностью 10 мкм.

На рис. 4 показана фотография недеформированного и сжатого до относительной деформации  $\varepsilon = 30\%$  длинномерного образца.

Удовлетворительное совпадение данных экспериментов позволяет сделать вывод о достаточной точности определения напряжений и деформаций по результатам испытания на сжатие длинномерных образцов с помощью предлагаемого устройства и рекомендовать его к применению при проведении технологических испытаний.

В целях экспериментального обоснования возможности применения представленного устройства при исследовании свойств материала образцы из стали 45 испытывали при знакопеременном деформировании вдоль оси:  $p - c - p - c$ . При этом испытание на сжатие проводили с применением описанного устройства. Полученные результаты представлены на рис. 5 в виде диаграмм в координатах нормальное напряжение  $\sigma$  – накопленная деформация  $e$ . Здесь 1 — кривая течения материала, построенная по данным испытания на сжатие коротких образцов согласно методике, изложенной в [5]; сплошные линии — опытные диаграммы; штриховые линии — расчетные диаграммы, полученные с использованием модели Г. Бакхауза [1] анизотропно упрочняющегося материала.

Из анализа полученных результатов следует, что опытные и расчетные диаграммы  $\sigma - e$  отличаются в пределах  $\sim 10\%$ , в связи с чем предлагаемое устройство можно рекомендовать к использованию в обработке металлов давлением.

Таким образом, спроектировано и изготовлено устройство для пластического сжатия длинномерных цилиндрических образцов. Результаты испытания этих образцов позволяют заключить, что предлагаемое устройство может быть использовано в качестве испытательной техники в механических лабораториях вузов и НИИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бакхауз Г. Анизотропия упрочнения. Теория в сопоставлении с экспериментом / Изв. АН СССР. Механика твердого тела. 1976. № 6. С. 120 – 129.
2. Данилов В. Л. К формулировке закона деформационного упрочнения / Изв. АН СССР. Механика твердого тела. 1971. № 6. С. 146 – 150.
3. А. с. 1411624 СССР, G 01 № 3/08. Устройство для испытаний на пластическое сжатие длинномерных цилиндрических образцов / Д. В. Хван и др. — № 4150538/25-28; заявл. 09.08.86; опубл. 23.07.86. Бюл. № 27.
4. ГОСТ 25.503–80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. — М.: Стандарт, 1981. — 95 с.
5. Кроха В. А. Упрочнение металлов при холодной пластической деформации. Справочник. — М.: Машиностроение, 1980. — 157 с.

## REFERENCES

1. Bakhauz G. Rengthening anisotropy. Theory in comparison with experiment / Izv. AN SSSR. Mekh. Tv. Tela. 1976. N 6. P. 120 – 129 [in Russian].
2. Danilov V. L. To the formulation of the law of strain hardening / Izv. AN SSSR. Mekh. Tv. Tela. 1971. N 6. P. 146 – 150 [in Russian].
3. USSR Inventor's Certificate 1411624, G 01 N 3/08. Device for testing for plastic compression of long cylindrical specimens / D. V. Khvan et al. — N 4150538/25-28; appl. 09.08.86; publ. 23.07.86. Byull. N 27 [in Russian].
4. State Standard GOST 25.503–80. Calculations and strength tests. Methods of mechanical testing of metals. Compression test method. — Moscow: Standart, 1981. — 95 p. [in Russian].
5. Krokha V. A. Hardening of metals during cold plastic deformation. Reference. — Moscow: Mashinostroenie, 1980. — 157 p. [in Russian].



# Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification.  
Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-65-70

## МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ВОЗДУШНЫХ СРЕД. АТТЕСТАЦИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

© Алексей Юрьевич Кропанев

Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ»), г. Екатеринбург, Россия;  
e-mail: kropanev@inbox.ru

*Статья поступила 15 декабря 2017 г.*

В данной работе предложен расчетно-экспериментальный метод аттестации и организации внутрилабораторного контроля методик анализа воздушных сред — воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и промышленных выбросов в атмосферу. На сегодняшний день разработано небольшое число стандартных образцов (СО) воздушных сред — поверочных газовых смесей (ПГС) — менее чем для тридцати веществ с установленными ПДК (неорганических газов и легких органических соединений). Разработано около ста источников микропотоков (ИМ) также на легкие органические соединения. Такой узкий набор разработанных СО не позволяет установить на основе аттестационного эксперимента показатели точности для подавляющего большинства методик анализа проб воздушных сред и на основе найденных показателей точности установить нормативы внутрилабораторного контроля, а также реализовать процедуры оперативного контроля и контроля стабильности. Для таких методик (не обеспеченных поверочными газовыми смесями и источниками микропотоков) характеристики погрешности оценивают, как правило, расчетным способом. Экспериментально оценивают лишь стабильность градуировочных графиков и характеристики погрешности отдельных этапов отбора пробы. Предлагаемый метод предусматривает условное разделение методики на две стадии — отбора аналитической пробы и аналитическую стадию. Для стадии отбора пробы характеристики погрешности находят расчетно-экспериментальным методом, для аналитической стадии — экспериментальным методом аналогично другим методикам анализа конденсированных сред. Показана возможность организации внутрилабораторного контроля аналитической стадии и реализации всех алгоритмов как оперативного контроля, так и контроля стабильности, в том числе, построения контрольных карт Шухарта. Предложенный метод позволяет организовать аттестацию большинства подобных методик, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, которые ранее не были аттестованы и не обеспечены стандартными образцами в виде поверочных газовых смесей и источников микропотоков.

**Ключевые слова:** методики анализа воздушных сред; воздух рабочей зоны; атмосферный воздух; выбросы; аттестация; оперативный контроль; контроль стабильности; аналитическая стадия; стадия отбора аналитической пробы.

## METHODOLOGIES FOR ANALYSIS OF AIR ENVIRONMENT. CERTIFICATION AND ARRANGEMENT OF INTRA LABORATORY CONTROL OF THE QUALITY OF ANALYSIS RESULTS

© Alexey Yu. Kropanev

Ural Scientific Research Institute of Metrology, Yekaterinburg, Russia;  
e-mail: kropanev@inbox.ru

*Submitted December 15, 2017.*

A computational and experimental method of certification and arrangement of intra laboratory control of the methods for analysis of air environment, i.e., air of the working zone, atmosphere air and industrial emissions into the atmosphere, is developed. Note that nowadays a rather small number of standard samples (SS) of air environment (calibration gas mixtures (CGM)) is available for less than thirty substances with determined maximum permissible concentrations (MPC) (inorganic gases and light organic compounds). About 100 sources of microflows (MF) are also developed for light organic compounds. Such a narrow set of developed SS hinders determination of the accuracy indicators on the basis of the certification experiment for the vast majority of the methods used for analysis of air samples and, in turn, keeps out of stating standards for intra-laboratory control and implementation of the procedures of operational control and control of the stability. For those techniques (in the lack of calibration gas mixtures and sources of microflows), the error characteristics are estimated usually by calculations with exception of the stability of the calibration curves and error characteristics of the individual sampling stages which are determined experimentally. The proposed method implies a conditional division of the technique into two stages: sampling and analytical stages. For the stage of sampling, the error characteristics are determined by the calculation-experimental method, for the analytical stage, by the experimental method, similar to other methods for analysis of condensed media. The possibility of arrangement of the intra-laboratory control of the analytical stage and implementation of all the algorithms of both operational and stability control, including construction of Shewhart's control charts is shown. The proposed method makes it possible to arrange certification of the majority of similar techniques used in the sphere of state regulation of ensuring the uniformity of measurements that have not been previously certified and provided with standard samples in the form of calibration gas mixtures and sources of microflows.

**Keywords:** methods for analysis of air atmosphere; air of working zone; atmospheric air; emissions; certification; operational control; control of stability; analytical stage; stage of sampling.

Обеспечение и подтверждение компетентности лабораторий при их аккредитации в значительной степени зависят от качества, степени метрологической проработки и метрологического обеспечения используемых методик измерений, в том числе, методик анализа воздушных сред (МАВС).

Воздушные среды — воздух рабочей зоны, атмосферный воздух, промышленные выбросы в атмосферу — характеризуются высокой изменчивостью, нестабильностью и неоднородностью по определяемым показателям, а значит, и невозможностью отбора двух и более параллельных проб и длительного хранения отобранных проб. Вследствие этих причин аттестация МАВС, не обеспеченных поверочными газовыми смесями и источниками микропотоков, затруднена. Например, большинство методик анализа воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха [1] неаттестованы, и их применение недопустимо в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

В действующих ГН 2.2.5.3532–18 [2] установлены ПДК в воздухе рабочей зоны для двух тысяч пятисот веществ, а в ГН 2.2.5.2308–07 [3] — ориентировочно-безопасные уровни воздействия (ОБУВ) еще для 580 веществ, т.е. необходимо иметь около трех тысяч аттестованных методик только для анализа воздуха рабочей зоны.

Следует отметить, что разработано небольшое число стандартных образцов (СО) воздушных сред — поверочных газовых смесей (ПГС) — менее чем для тридцати веществ с установленными ПДК, эти вещества представляют собой неор-

ганические газы и легкие органические соединения [4]. Разработано также около ста источников микропотоков (ИМ) на легкие органические соединения. Такой набор разработанных СО не позволяет установить на основе аттестационного эксперимента показатели точности для подавляющего большинства методик анализа проб воздушных сред и на основе найденных показателей точности установить нормативы внутрилабораторного контроля и реализовать процедуры оперативного контроля и контроля стабильности. Для таких методик (не обеспеченных поверочными газовыми смесями и источниками микропотоков) характеристики погрешности оценивают, как правило, расчетным способом. Экспериментально оценивают лишь стабильность градуировочных графиков и характеристики погрешности отдельных этапов отбора пробы.

Аттестация методик анализа воздушных сред, для которых разработаны поверочные газовые смеси или источники микропотоков, может быть проведена по алгоритмам РМГ 61–2010 [5] так же, как и для большинства других методик анализа конденсированных сред (воды, пищевых продуктов, руд, металлов и т.д.), а контроль качества результатов анализа — по алгоритмам РМГ 76–2014 [6].

Аттестация высокочувствительных методик анализа воздушных сред, для которых нет необходимости в концентрировании определяемого компонента и возможно приготовление аттестованных смесей определяемого компонента с воздухом, также не вызывает особых трудностей.

Что делать, если методика не является высокочувствительной и не обеспечена стандартными образцами в виде ПГС или источниками микропотоков? Во многих случаях создание в ближайшем будущем таких СО (недорогих и стабильных, доступных для большинства лабораторий), проблематично. Например, возможно ли создание СО сварочных аэрозолей?

Предлагаемый в настоящей работе и рассматриваемый ниже расчетно-экспериментальный метод позволяет использовать для аттестации не обеспеченных стандартными образцами в виде ПГС или источниками микропотоков методик анализа воздушных сред и организации внутрилабораторного контроля общепринятые алгоритмы, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [7], РМГ 61–2010 и РМГ 76–2014.

О каких алгоритмах идет речь? Во-первых, это алгоритмы оценивания характеристик погрешности методики при ее первичной аттестации по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 61–2010. Во-вторых, это алгоритмы оценивания характеристик погрешности результатов анализа, характерных для конкретной лаборатории, применяющей данную методику, — так называемые лабораторные значения ( $\Delta_{\text{л}}$ ,  $\sigma_{R,\text{л}}$  и др.) по РМГ 76–2014. В-третьих, это алгоритмы организации и проведения внутрилабораторного контроля качества результатов анализа в форме оперативного контроля и/или контроля стабильности результатов анализа по РМГ 76–2014 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002.

Предлагаемый расчетно-экспериментальный метод распространяется на методики, процедура которых предусматривает стадию отбора аналитической пробы с применением жидкого или твердого поглотителя компонентов воздушной среды (это могут быть твердые адсорбенты, фильтры, жидкие поглотители), при этом определяемые компоненты переходят в конденсированное состояние, и далее реализуется аналитическая стадия методики вплоть до получения результата измерений. Разделение методик на несколько стадий применялось и ранее [8], разделение на стадию отбора аналитической пробы и аналитическую стадию является условным.

Описываемый подход не распространяется на методики с использованием индикаторных трубок и автоматических газоанализаторов.

Предлагается постадийное (стадия отбора пробы и аналитическая стадия) установление показателей качества методик анализа воздушных сред. Для каждой стадии отдельно оценивают характеристики погрешности.

Стадия отбора аналитической пробы заканчивается переводением определяемого компонен-

та в конденсированное состояние и доставкой в лабораторию.

Аналитическая стадия начинается с извлечения определяемого компонента (или, например, продукта реакции определяемого компонента с поглотительным раствором) из поглотителя и последующего анализа отобранной пробы в лабораторных условиях.

Каждая из стадий анализа характеризуется своей погрешностью, которая вносит свой вклад в суммарную погрешность результатов измерений по методике.

Показатель точности стадии отбора аналитической пробы  $\delta_{\text{оп}}$  устанавливают расчетно-экспериментальным путем. Используя паспортные данные средств измерений, применяемых при отборе, оценивают характеристики погрешности измерений, скорости аспирации воздуха через поглотитель, времени аспирации воздуха, температуры и давления воздуха во время отбора пробы. Характеристики погрешности, связанные с «проскоком» определяемого компонента через поглотитель и длительностью хранения отобранной пробы, могут быть оценены экспериментально. В рамках настоящей статьи не рассматриваются процедуры отбора проб воздушной среды.

В общем виде (с учетом положений ГОСТ 12.1.016–79 [9]) характеристика погрешности<sup>1</sup> методики анализа ( $\delta$ ) может быть представлена уравнением:

$$\delta = \sqrt{\delta_{\text{оп}}^2 + \delta_{\text{а}}^2}, \quad (1)$$

где  $\delta_{\text{оп}}$  — характеристика погрешности стадии отбора аналитической пробы;  $\delta_{\text{а}}$  — характеристика погрешности аналитической стадии.

При этом характеристика погрешности стадии отбора аналитической пробы ( $\delta_{\text{оп}}$ ) может быть определена по формуле:

$$\delta_{\text{оп}} = \sqrt{\delta_{\text{в}}^2 + \delta_{\text{п}}^2 + \delta_{\text{хр}}^2}. \quad (2)$$

Характеристика погрешности  $\delta_{\text{п}}$ , связанная с недостаточной эффективностью поглощения определяемого компонента поглотителем (например, за счет проскока при осаждении на фильтр), может быть оценена на основе специального эксперимента, например, при использовании нескольких последовательно соединенных пробоотборных устройств.

Для оценки характеристики погрешности  $\delta_{\text{хр}}$ , связанной с хранением отобранной аналитической пробы, проводят специальный эксперимент,

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту статьи характеристика погрешности представлена в виде симметричного относительно нуля интервала в относительных единицах, %.

анализируя пробу сразу после отбора и в течение периода ее возможного хранения.

В общем случае характеристика погрешности измерения объема отобранного воздуха  $\delta_V$  может быть рассчитана по формуле:

$$\delta_V = \sqrt{\delta_T^2 + \delta_p^2 + \delta_t + \delta_{\text{расх}}^2}. \quad (3)$$

Характеристики погрешности измерения объема отобранного воздуха формируются за счет погрешности измерений параметров окружающей среды в месте отбора проб (погрешность измерения температуры —  $\delta_T$ , атмосферного давления —  $\delta_p$ ). Характеристику погрешности измерений параметров окружающей среды в месте отбора проб определяют на основе погрешностей используемых средств измерений.

Характеристика погрешности измерения объема воздуха при его аспирации<sup>2</sup> формируется за счет погрешности измерения объемного расхода воздуха  $\delta_{\text{расх}}$  и погрешности измерения времени аспирации  $\delta_t$ .

Погрешность аналитической стадии в общем случае определяется погрешностью, связанной с подготовкой пробы, и погрешностью, связанной с получением измерительной информации о составе аналитической пробы.

В рамках данного подхода характеристики погрешности аналитической стадии (в том числе, показатель точности аналитической стадии  $\delta_a$ ) оценивают экспериментально с использованием алгоритмов, приведенных в РМГ 61–2010.

В качестве средств для экспериментального оценивания характеристик погрешности аналитической стадии могут быть использованы:

чистые поглотители и фильтры в количестве, достаточном для достоверной оценки погрешности, с введенным в них известным одинаковым количеством стандартного образца или аттестованной смеси определяемого компонента, с использованием которых в ходе аналитической стадии можно получать результаты параллельных определений или определений в условиях воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности);

отобранные аналитические рабочие пробы;

аналитические рабочие пробы, отобранные в поглотитель с добавкой определяемого компонента.

При первичной аттестации методики с использованием межлабораторного эксперимента оценивают следующие характеристики погрешности аналитической стадии методики:

показатель повторяемости аналитической стадии ( $\sigma_{r,a}$ );

показатель воспроизводимости аналитической стадии методики ( $\sigma_{R,a}$ );

показатель правильности аналитической стадии методики ( $\delta_{c,a}$ );

показатель точности аналитической стадии методики ( $\delta_a$ ).

Оцененные значения показателя точности методики анализа сравнивают с установленными в НД значениями норм погрешности (нормы погрешности измерений показателей состава атмосферного воздуха и промышленных выбросов в атмосферу установлены в перечне [10], воздуха рабочей зоны — в перечне [11]).

Аналогично при установлении характеристик погрешности результатов анализа, получаемых в ходе аналитической стадии методики в конкретной лаборатории, оценивают показатель внутрилабораторной прецизионности аналитической стадии  $\sigma_{R,a,l}$  и показатели повторяемости, правильности и точности  $\delta_{l,a}$  получаемых результатов анализа.

Показатель точности методики  $\delta$  оценивают путем суммирования  $\delta_{\text{оп}}$  и  $\delta_a$  по уравнению (1).

Конечный результат анализа ( $X$ ), получаемый по данной методике, сопровождаются показателем точности в виде  $X \pm \Delta$  ( $P = 0,95$ ), где  $\Delta$  — показатель точности в единицах определяемых содержаний,  $\Delta = 0,018X$ ;  $P$  — доверительная вероятность.

Для внутрилабораторного контроля качества результатов количественного химического анализа при реализации методики в лаборатории используют средства контроля, аналогичные применяемым при оценивании характеристик погрешности аналитической стадии методики. Например, для методики измерений, предусматривающей аспирацию воздуха через фильтр, изготавливают фильтры с нанесенным на них известным одинаковым количеством определяемого компонента в виде навески стандартного образца с аттестованным содержанием определяемого компонента. Для методики, предусматривающей аспирацию воздуха через жидкий поглотитель, в котором определяемый компонент растворяется или с которым он химически реагирует, изготавливают жидкие поглотители с введенным в них известным и одинаковым количеством стандартного образца или аттестованной смеси определяемого компонента.

Реализации контроля качества проведения аналитической стадии должна предшествовать проверка соответствия получаемых в лаборатории показателей качества результатов анализа для аналитической стадии соответствующим значениям показателей качества методики анализа.

<sup>2</sup> Характеристика погрешности измерения объема воздуха при его аспирации в случае применения аспираторов с прямым измерением объема и автоматических аспираторов определяется погрешностью аспиратора.



Установление в лаборатории показателей качества результатов анализа для аналитической стадии и проверка их соответствия показателям качества методики анализа для этой стадии могут быть проведены с использованием алгоритмов, приведенных в РМГ 76–2014.

Контроль качества проведения аналитической стадии может быть реализован с использованием всех алгоритмов контроля, приведенных в РМГ 76–2014, при этом проводят оперативный контроль аналитической стадии и контроль стабильности полученных результатов.

Необходимые для проведения контроля нормативы контроля устанавливают на основании показателей качества результатов анализа, определенных для аналитической стадии, как для процедур оперативного контроля, так и для процедур контроля стабильности — построения контрольных карт Шухарта, периодической проверки подконтрольности и выборочного статистического контроля.

Качество стадии отбора аналитической пробы обеспечивают путем проверки всех используемых на этой стадии средств измерений и периодического контроля процедуры отбора аналитической пробы.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

Методики анализа проб воздушных сред, не обеспеченные средствами оценки и контроля показателей качества для процедуры анализа в целом, условно могут быть разделены на две стадии: стадию отбора аналитической пробы и аналитическую стадию. Предложен подход, предусматривающий расчетно-экспериментальную процедуру оценивания характеристик погрешности стадии отбора аналитической пробы и экспериментальную процедуру (по алгоритмам РМГ 61–2010 [5]) оценивания характеристик погрешности аналитической стадии. Приписанную характеристику погрешности методики анализа для сопровождения результата, полученного по данной методике, оценивают путем суммирования характеристик погрешности стадии отбора аналитической пробы и аналитической стадии. Становится возможным организовать контроль качества результатов, полученных в ходе аналитической стадии методики, по алгоритмам РМГ 76–2014 [6].

Данный подход к аттестации методик и организации внутрилабораторного контроля можно применять не только ко вновь разрабатываемым методикам, но и к неаттестованным методикам анализа воздушных сред, прошедшим апробацию в течение многих лет, при условии дополнения и корректировки текстов методик в соответствии с современными требованиями [12].

## ЛИТЕРАТУРА

1. РД 52.04.186–89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. — М., 1991.
2. ГН 2.2.5.3532–18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М., 2018.
3. ГН 2.2.5.2308–07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М., 2018.
4. ТУ 6-16-2956–01. Смеси газовые поверочные — стандартные образцы состава. Технические условия. — М.: АО «Гипрокислород», 2001. — 63 с.
5. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартиформ, 2013. — 58 с.
6. РМГ 76–2014. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартиформ, 2015. — 110 с.
7. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Стандартиформ, 2006.
8. **Карпов Ю. А., Савостин А. П.** Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ, 2015. — 246 с.
9. ГОСТ 12.1.016–79. ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ. — М.: Стандартиформ, 2008. — 10 с.
10. Перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержден Приказом Минприроды Российской Федерации от 7 декабря 2012 г. № 425).
11. Перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и производимых при выполнении работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда, в том числе на опасных производственных объектах, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности» (утвержден Приказом Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 9 сентября 2011 г. № 1034).
12. ГОСТ Р 8.563–2009. Методики (методы) измерений. — М.: Стандартиформ, 2011. — 15 с.

## REFERENCES

1. RD 52.04.186–89. Manual for atmosphere pollution monitoring. — Moscow, 1991 [in Russian].
2. GN 2.2.5.3532–18. Maximum permissible concentrations of harmful substances in working zone air. — Moscow, 2018 [in Russian].
3. GN 2.2.5.2308–07. Approximate safe levels of harmful substances' influence in working zone air. — Moscow, 2018 [in Russian].
4. TU 6-16-2956–01. Gaseous test mixtures — certified reference materials. Technical specifications. — Moscow: AO «Giprokislород», 2001. — 63 p. [in Russian].
5. RMG 61–2010. GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
6. RMG 76–2014. GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
7. GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. — Moscow: Standartinform, 2006.
8. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Methods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM, 2015. — 246 p. [in Russian].
9. GOST 12.1.016–79. Occupational safety standards system. Working zone air. Requirements for measurement techniques

- of unhealthy matters concentrations. — Moscow: Standartinform, 2008. — 10 p. [in Russian].
10. List of measurements, related to the domain of state regulation of the provision of uniformity of measurements and the requirements needed for working in the domain of environment protection, including the accuracy scores (asserted by the Decree of Ministry of Nature of Russian Federation from 07.12.2012 N 425) [in Russian].
  11. List of measurements related to the domain of state regulation of the provision of uniformity of measurements and the requirements needed for working in the domain of environment protection, including the dangerous industrial enterprises and mandatory metrological requirements for them, including the accuracy scores (asserted by the Decree of Ministry of Health and Social Development of Russian Federation from 09.09.2011 N 1034) [in Russian].
  12. RF State Standard GOST R 8.563–2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. — Moscow: Standartinform, 2011. — 15 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-70-74

## РОСАККРЕДИТАЦИЯ И МЕЖДУНАРОДНОЕ ПРИЗНАНИЕ НАЦИОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АККРЕДИТАЦИИ

© Андрей Александрович Бурлак

Федеральная служба по аккредитации (Росаккредитация), Москва, Россия; e-mail: OS@fsa.gov.ru

*Статья поступила 17 июля 2018 г.*

Данная статья является обзором деятельности Федеральной службы по аккредитации, ее сотрудничества с международными организациями, в частности, с Международной организацией по аккредитации лабораторий (ИЛАК) и Азиатско-Тихоокеанской организацией по аккредитации лабораторий (АПЛАК). В статье рассмотрены процессы внедрения системы надлежащей лабораторной практики в контексте сотрудничества России с Организацией экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) и Словацкой национальной службой по аккредитации. Статья содержит информацию о двусторонних соглашениях Федеральной службы по аккредитации с национальными органами по аккредитации зарубежных стран, также подведены итоги деятельности Росаккредитации за первый квартал 2018 г. и определены первоочередные задачи ее работы в ближайшем будущем.

**Ключевые слова:** аккредитация; международное признание; ИЛАК; ИАФ; АПЛАК; двустороннее сотрудничество; НЛП.

## RUSACCREDITATION AND INTERNATIONAL RECOGNITION OF THE NATIONAL ACCREDITATION SYSTEM

© Andrey A. Burlak

Federal Service for Accreditation RusAccreditation, Moscow, Russia; e-mail: OS@fsa.gov.ru

*Submitted July 17, 2018.*

The activities of the Federal Accreditation Service including cooperation with international accreditation institutions, i.e., International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) and the Asia-Pacific Laboratory Accreditation Cooperation (APLAC) are reviewed. Issues regarding implementation of the system of good laboratory practice in the context of cooperation between Russia, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), and Slovak National Accreditation Service are considered. Information about mutual recognition agreements and bilateral arrangements of the Federal Service for Accreditation and national accreditation bodies of the foreign countries are discussed along with the results of the activities of RusAccreditation during the 1st quarter of 2018 and goals for the near future.

**Keywords:** accreditation; international recognition; ILAC; IAF; APLAC; bilateral cooperation; GLP.

С 2011 г. в нашей стране проводится реформа системы аккредитации в целях гармонизации применяемых в России правил и процедур аккредитации с международными стандартами и развития сотрудничества с национальными органами по аккредитации государств — членов Содру-

жества независимых государств. Исходя из этой цели, закрепленной в Концепции формирования единой национальной системы аккредитации (утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 12.10.2010 г. № 1760-р), Федеральная служба по аккредитации с начала

своей деятельности последовательно расширяет сотрудничество с международными организациями по аккредитации, а также с национальными органами по аккредитации стран — торговых партнеров Российской Федерации.

Международная деятельность Федеральной службы по аккредитации осуществляется по следующим основным направлениям:

вступление в международные организации по аккредитации;

развитие двустороннего сотрудничества с национальными органами по аккредитации стран — торговых партнеров Российской Федерации;

внедрение в Российской Федерации системы надлежащей лабораторной практики (НЛП);

развитие сотрудничества в области аккредитации в рамках Евразийского региона.

Важным направлением деятельности Росаккредитации также является участие в приоритетном проекте «Системные меры развития международной кооперации и экспорта», которое предусматривает увеличение доли исследований ключевых товарных групп российской продукции, проведенных в российских испытательных лабораториях в соответствии с признаваемыми за рубежом методиками, в целях вывода товаров на внешние рынки. Для этого на базе подведомственной Росаккредитации организации в 2017 г. был создан Координационный центр по реализации принципов надлежащей лабораторной практики ОЭСР и обеспечению достоверности и сопоставимости результатов исследований.

### **Вступление Росаккредитации в международные организации по аккредитации**

В апреле 2015 г. было принято распоряжение Правительства Российской Федерации № 593-р, в соответствии с которым были внесены изменения в план мероприятий («дорожную карту») «Поддержка доступа на рынки зарубежных стран и поддержка экспорта» (далее — «дорожная карта»). В новой редакции «дорожной карты» описаны меры, направленные на поддержку экспорта российской продукции в части признания результатов работы российских органов в сфере технического регулирования, по упрощению процедур получения иностранных сертификатов на российскую продукцию.

Минэкономразвития России и Росаккредитацией организована работа по исполнению пункта 45. 3 «дорожной карты», предусматривающего взаимное признание результатов испытаний по отдельным видам продукции, упрощение процедур сертификации для российских экспорте-

ров, снижение соответствующих издержек. «Дорожной картой» предусмотрено обеспечение международного признания результатов аккредитации российских испытательных лабораторий и органов по сертификации как мера, направленная на облегчение вывода отечественной продукции на внешние рынки. Необходимым условием для реализации этого пункта является вступление Федеральной службы по аккредитации в международные ассоциации — Международную организацию по аккредитации лабораторий (ILAC) и Международный форум по аккредитации (IAF), попасть в которые можно лишь через вступление в региональные организации, и затем — подписание соответствующих соглашений о взаимном признании результатов аккредитации с ILAC и IAF. Минэкономразвития России и Росаккредитация также ведут работу по исполнению пункта 45.4 «дорожной карты», предусматривающего анализ международных и региональных систем признания результатов испытаний (аккредитации) иностранными государствами по приоритетным видам продукции. С учетом проведенного анализа, а также необходимости формирования новых промышленных связей и устойчивых производственных и транспортно-логистических цепочек, работающих в направлении быстро развивающихся рынков Азиатско-Тихоокеанского региона, был сделан вывод о целесообразности вступления Росаккредитации в Азиатско-Тихоокеанскую организацию по аккредитации лабораторий (APLAC).

Распоряжение Правительства Российской Федерации № 2468-р об участии Росаккредитации в деятельности APLAC было принято 2 декабря 2015 г. Присоединение Росаккредитации к Договоренности о взаимном признании Азиатско-Тихоокеанской организации по аккредитации лабораторий (APLAC MRA) предусматривает проведение международными аудиторами выездной оценки соответствия российской национальной системы аккредитации требованиям международного стандарта ИСО/МЭК 17011 и обязательным документам APLAC. Прошедшие такую оценку органы по аккредитации могут стать участниками Договоренности о взаимном признании APLAC, что автоматически ведет к присоединению к Договоренности о взаимном признании ILAC. Подписание договоренности означает глобальное признание качества работы российских лабораторий, аккредитованных Росаккредитацией.

9 – 19 ноября 2016 г. состоялся визит международных экспертов в Россию для проведения оценки Федеральной службы по аккредитации в рамках ее присоединения в качестве полноправного участника к Договоренности о взаимном



признании APLAC MRA в части аккредитации калибровочных и испытательных лабораторий и центров. В ходе визита представители международной группы оценщиков — шесть экспертов из Австралии, США, Канады, Сингапура и Монголии — несколько дней работали в центральном офисе Службы в Москве, посетили Управление по Приволжскому федеральному округу, а также присутствовали в качестве наблюдателей при оценке российскими экспертами по аккредитации семи испытательных и двух калибровочных лабораторий в Москве, Санкт-Петербурге, Республике Татарстан, Орловской и Тульской областях. На заключительном совещании в Росаккредитации международные аудиторы представили предварительные результаты своей работы. По мнению оценщиков, деятельность Росаккредитации соответствует требованиям стандарта ИСО/МЭК 17011 и документов APLAC и ILAC в области аккредитации. В частности, положительно отмечены как квалификация сотрудников Росаккредитации, так и качество процесса аккредитации. На высоком уровне были проведены и все оценки, на которых присутствовали эксперты APLAC.

Документ об официальном присоединении Федеральной службы по аккредитации к Договоренности о взаимном признании APLAC MRA был подписан руководителем Росаккредитации Алексеем Херсонцевым, Председателем Совета APLAC MRA Левеллином Ричардсом и Председателем APLAC Вон Ван Ва в рамках ежегодной совместной встречи APLAC и Тихоокеанской организации по аккредитации (PAC), проходившей 16 – 24 июня 2017 г. в Бангкоке.

Статус участника Договоренности APLAC MRA открыл новые возможности для отечественных экспортеров при выходе российской продукции на рынки не только Азиатско-Тихоокеанского региона, но и других стран. Членство в этом клубе означает, что Росаккредитация присоединилась к глобальному партнерству — Международной организации по аккредитации лабораторий (ILAC), после чего испытательные и калибровочные лаборатории, аккредитованные Службой, смогут с разрешения Росаккредитации использовать на своих протоколах знак ILAC MRA, что облегчит продвижение российской продукции на зарубежные рынки.

Присоединение Федеральной службы по аккредитации к Договоренности о взаимном признании ILAC MRA состоялось без дополнительной оценки 11 июля 2017 г. после присоединения к Договоренности APLAC MRA, копия которой была направлена в секретариат ILAC. Официальное объявление о присоединении Росаккредитации к Договоренности ILAC MRA состоялось в

рамках ежегодной встречи IAF и ILAC в Ванкувере в конце октября 2017 г.

Для обеспечения международного признания национальной системы аккредитации в части сертификации в декабре 2014 г. Росаккредитацией была также подана заявка на получение полноправного членства в Международном форуме по аккредитации (IAF), которая на данный момент находится на рассмотрении в секретариате IAF.

В рамках присоединения Росаккредитации к Договоренности о взаимном признании IAF со стороны этого многостороннего форума проводится анализ представленной нормативной базы, регламентирующей работу национальной системы аккредитации. При этом для проведения такого рода оценки IAF, как и ILAC, использует механизмы соответствующей региональной организации. Ввиду того, что ранее на основании проведенного анализа региональных организаций по аккредитации и с учетом актуальной международной ситуации было принято решение о вступлении Росаккредитации в APLAC (в части признания протоколов испытательных и калибровочных лабораторий), в части признания выданных российскими органами сертификатов также представляется логичным присоединиться к Тихоокеанской организации по аккредитации (PAC). Заявка Росаккредитации на вступление в PAC была рассмотрена секретариатом PAC в августе 2017 г., и в октябре 2017 г. состоялось голосование членов PAC, по итогам которого было принято положительное решение относительно вступления Росаккредитации в эту организацию. В ходе ежегодных совместных мероприятий APLAC и PAC, проходивших в июне 2018 г. в Киото, было официально объявлено о том, что Росаккредитация стала членом PAC.

Существенная подготовительная работа к вступлению в международные организации по аккредитации также проводилась в рамках совместного с Евросоюзом проекта «Сближение систем аккредитации России и ЕС», который стартовал в январе 2013 г. и завершился в декабре 2015 г. В частности, в ходе работы по проекту эксперты Европейского сотрудничества по аккредитации детально проанализировали текст Федерального закона от 28. 12. 2013 № 412-ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» и сопутствующих ему подзаконных актов и предложили рекомендации по совершенствованию как правовой базы, так и других компонентов российской системы аккредитации для ее соответствия международным и европейским требованиям и стандартам. Кроме того, в рамках проекта во всех федеральных округах России были проведены обучающие семинары по между-



народному стандарту ИСО/МЭК 17011 «Оценка соответствия. Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия».

### **Развитие двустороннего сотрудничества**

Еще одним направлением работы Росаккредитации в рамках международного сотрудничества является заключение двусторонних соглашений с национальными органами по аккредитации стран-партнеров. С 2013 г. по настоящее время Росаккредитацией подписано 14 двусторонних меморандумов со следующими национальными органами по аккредитации:

Словацкая национальная служба по аккредитации (24 октября 2013 г.);

Бюро по аккредитации Социалистической Республики Вьетнам (12 ноября 2013 г.);

Кыргызский центр по аккредитации при Министерстве экономики Кыргызской Республики (23 декабря 2013 г.);

Национальный центр по аккредитации Республики Молдова (23 декабря 2013 г.);

Национальное агентство по аккредитации Украины (24 января 2014 г.);

Институт аккредитации Республики Македония (30 сентября 2014 г.);

Совет по качеству Индии (11 декабря 2014 г.);

Национальная система инфраструктуры качества/Греческий орган по аккредитации (7 июля 2015 г.);

Монгольское агентство по стандартизации и метрологии (23 июля 2015 г.);

Национальный орган по аккредитации Испании (1 ноября 2015 г.);

Сербский орган по аккредитации (2 ноября 2015 г.);

Национальный орган по аккредитации Федеративной Республики Германия (16 мая 2016 г.);

Национальный центр по аккредитации Исламской Республики Иран (28 марта 2017 г.);

Китайская национальная служба по аккредитации в области оценки соответствия (2 августа 2017 г.).

Кроме того, Росаккредитацией подготовлено, согласовано с абхазской стороной и 29 сентября 2016 г. в Сухуме подписано Соглашение между правительством Республики Абхазия и правительством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации Республики Абхазия и Российской Федерации.

Меморандумы, в частности, предусматривают обмен актуальной информацией, информационно-аналитическое, организационное взаимодействие сторон по вопросам аккредитации орга-

нов по оценке соответствия и иным вопросам, представляющим взаимный интерес. Перечисленными документами также предусмотрено проведение совместных рабочих встреч, тематических семинаров, конференций, обмен специалистами, участие в аккредитации и инспекционных надзорах аккредитованных органов по оценке соответствия, в поддержке организации межлабораторных сличительных испытаний и проверке квалификации.

7 июня 2018 г. руководителем Федеральной службы по аккредитации Алексеем Херсонцевым и генеральным директором Аккредитационного центра Совета по сотрудничеству арабских государств Персидского залива (Gulf Cooperation Council) Ахмедом Альмутаири подписан Меморандум о взаимопонимании. Подписание Меморандума призвано заложить прочную основу для реализации проектов Росаккредитации, направленных на поддержку российских экспортеров при выходе на перспективные рынки стран Персидского залива.

### **Внедрение системы надлежащей лабораторной практики**

Принципы надлежащей лабораторной практики ОЭСР признаны во многих странах мира и распространяются на проведение неклинических испытаний химических веществ и их соединений, содержащихся в лекарственных средствах, пестицидах, косметической продукции, ветеринарных препаратах, пищевых и кормовых добавках, а также химических веществах промышленного назначения. Наиболее активно принципы НЛП ОЭСР применяются в странах — членах ОЭСР для тестирования химических веществ промышленного назначения, лекарственных средств и пестицидов.

Цели и задачи внедрения российской системы НЛП, а также соответствующий понятийный аппарат и принципы НЛП определены распоряжением Правительства Российской Федерации от 28 декабря 2012 г. № 2603-р.

В настоящее время в полном объеме принята нормативная правовая база, необходимая для обеспечения функционирования системы НЛП в Российской Федерации:

Постановление Правительства Российской Федерации от 17 декабря 2013 г. № 1172 (ред. от 15.12.2016) «О признании и об оценке соответствия испытательных лабораторий (центров) принципам надлежащей лабораторной практики, соответствующим принципам надлежащей лабораторной практики Организации экономического сотрудничества и развития» (далее — постановление № 1172);

Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 ноября 2013 г. № 2067-р «Об утверждении перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых испытательными лабораториями (центрами) при проведении лабораторных исследований обеспечивает соответствие указанных испытательных лабораторий (центров) принципам надлежащей лабораторной практики, соответствующим принципам надлежащей лабораторной практики Организации экономического сотрудничества и развития»;

Приказ Минэкономразвития России от 4 апреля 2014 г. № 203 «Об утверждении Порядка формирования и ведения реестра испытательных лабораторий (центров), соответствующих принципам надлежащей лабораторной практики, соответствующим принципам надлежащей лабораторной практики Организации экономического сотрудничества и развития, и формы документа, подтверждающего внесение сведений об испытательных лабораториях (центрах) в указанный реестр».

Федеральная служба по аккредитации наделена полномочиями по аккредитации испытательных лабораторий (центров) на получение статуса НЛП-лаборатории, ведению государственного реестра соответствующих принципам НЛП испытательных лабораторий (центров), а также контролю соблюдения аккредитованными лицами принципов НЛП.

На сегодняшний день прошли оценку соответствия принципам НЛП и включены в реестр Росаккредитации 11 испытательных лабораторий (центров) (в том числе, две испытательные лаборатории, получившие статус соответствия принципам НЛП в 2017 г. — ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН и Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» ФГБОУ ВО Российский государственный аграрный университет — МСХА имени К. А. Тимирязева).

По линии надлежащей лабораторной практики Росаккредитация осуществляет взаимодейст-

вие со Словацкой национальной службой по аккредитации (СНАС). В 2013 г. Росаккредитацией и СНАС было подписано Соглашение о сотрудничестве в указанной сфере.

В рамках реализации пункта 27. 3. 1. Плана работы по взаимодействию Российской Федерации с ОЭСР на 2018 г., касающегося координации работы по оценке соответствия российских лабораторий принципам НЛП ОЭСР зарубежными инспекторами органов мониторинга, была сформирована «пилотная группа» испытательных лабораторий (центров), которые проходят оценку соответствия принципам НЛП ОЭСР зарубежными инспекторами — представителями СНАС. В эту группу вошли пять испытательных лабораторий (центров). Три из них — ФГБУН «Институт токсикологии ФМБА», ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в г. Москве» — успешно прошли оценку СНАС и получили международное признание соответствия принципам НЛП. Таким образом, четыре НЛП-лаборатории, включенные в соответствующий реестр Росаккредитации (в том числе, филиал ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН), имеют официальное международное признание соответствия принципам надлежащей лабораторной практики со стороны СНАС.

В рамках внедрения в России системы НЛП запланировано продолжить координацию работы по оценке соответствия российских лабораторий принципам НЛП ОЭСР зарубежными инспекторами органов мониторинга, а также осуществить поддержку лабораторной базы НЛП-лабораторий в рамках приоритетного проекта «Системные меры развития международной кооперации и экспорта», в том числе, в части расширения применяемых методик и исследований НЛП ОЭСР.

Ниже приведены данные ФГИС Росаккредитации о количестве лиц, аккредитованных в национальной системе аккредитации на 09.07.2018 г.:

| Программы аккредитации                                                                         | Количество аккредитованных лиц с действующей аккредитацией |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Испытательные лаборатории в соответствии с ISO/IEC 17025                                       | 6528                                                       |
| Органы по сертификации в соответствии с ISO/IEC 17065 и ISO/IEC 17021                          | 1028                                                       |
| Калибровочные лаборатории в соответствии с ISO / IEC 17025                                     | 152                                                        |
| Органы инспекции в соответствии с ISO/IEC 17020                                                | 253                                                        |
| Провайдеры межлабораторных сличительных испытаний в соответствии с ISO/IEC 17043               | 13                                                         |
| Испытательные лаборатории, соответствующие принципам надлежащей лабораторной практики НЛП ОЭСР | 11                                                         |