

*Пролетарии всех стран, соединяйтесь!*

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ  
МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА  
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

ОКТЯБРЬ  
18-й ГОД ИЗДАНИЯ

ТОМ  
XVIII

10

1952  
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

# СОДЕРЖАНИЕ

В. И. Архаров — Рентгеноструктурный анализ и перспективы его развития. . . 1155

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- Ю. А. Клячко и А. Г. Атласов — О типовой аппаратуре для определения газов в твердой стали . . . . . 1162
- А. Н. Морозов — Определение водорода в стали методом нагрева в вакууме при 600—700° . . . . . 1168
- М. С. Ковтун — Об определении азота в стали . . . . . 1174
- М. М. Шапиро — Ускоренный метод анализа неметаллических включений в стали ШХ15. . . . . 1176
- Ф. М. Шемякин и И. П. Харламов — Определение молибдена в сплавах хроматографическим методом . . . . . 1179
- И. П. Харламов и Д. В. Романов — Хроматографическое разделение смесей бериллий-алюминий и бериллий-медь . . . . . 1184
- Я. А. Дегтяренко — Определение бора в свинцовом борофтористоводородном электролите с применением катионитов . . . . . 1187
- О. П. Азрельян, А. С. Андреев, В. Д. Шапиро и А. Д. Феоктистова — Определение металлического свинца в активной массе свинцового аккумулятора . . . . . 1189
- Н. Г. Травьянский — Электрокапиллярный метод качественного анализа специальных сталей . . . . . 1193
- В. Н. Подчайнова и М. Л. Рось — Определение меди в цинковых сплавах бесстружковым методом . . . . . 1196
- Н. В. Тананаев и Ф. В. Чукина — Фотоколориметрическое определение титана в ферротитане . . . . . 1197
- Н. В. Тананаев — Фотоколориметрическое определение связанного углерода в литейном чугуна . . . . . 1198
- М. А. Шашкин — Определение марганца в чугунах и малолегированных сталях персульфатно-ртутным методом . . . . . 1198
- К. Н. Егорова — Колориметрическое определение молибдена в сплавах на никелевой, железной и кобальтовой основах . . . . . 1199
- С. И. Смышляев — Колориметрический экспресс-метод определения хрома в стали . . . . . 1200
- Ю. В. Морачевский и З. С. Башун — Применение хроматного метода для определения сульфат-иона в гипсах и гипсоносных породах . . . . . 1201
- Г. И. Баталин и У. К. Шацман — Определение основности мартеновских шлаков по методу электропроводности . . . . . 1203
- М. Т. Беркович — Фотонейтроническое определение запыленности воздуха при мокром бурении . . . . . 1204

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- С. Я. Соколов — Ультразвуковой микроскоп . . . . . 1207
- Ю. С. Терминасов — Рентгенографический критерий усталости и возможность его использования в практических целях . . . . . 1213
- Ю. А. Концовой и М. М. Уманский — Монохроматизация Mo-K $\alpha$ -излучения комбинированным фильтром . . . . . 1210
- И. Г. Демьяников — К вопросу о контрастности спектров рентгеновских лучей . . . . . 1223
- В. И. Третьяков и И. Н. Чапорова — Применение количественного микроструктурного анализа для исследования диффузии карбида вольфрама в карбид титана . . . . . 1226
- <п>М. И. Либер — Определение газонасыщенности сварных швов, предназначенных под эмалирование . . . . . 1229
- И. Л. Розенфельд — Метод исследования коррозионных поражений на металле . . . . . 1230

## МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

- Г. И. Погодин-Алексеев и П. В. Гомелин — Применение скоростной киносъемки при ударных испытаниях. . . . . 1232
- Н. Н. Прохоров — Способ количественной оценки прочности наплавленного металла при сварке . . . . . 1236
- В. Г. Кондаков и Н. И. Федорова — Определение микротвердости и классов твердости естественных абразивных материалов . . . . . 1240
- Е. Г. Сухомел — Влияние погрешности в величине модуля упругости на точность определения напряжений рычажными тензометрами. . . . . 1243
- С. М. Гамазков — Из практики измерений остаточных напряжений в поверхности закаленных стальных образцах . . . . . 1245
- Е. С. Беркович — Контроль твердости латки шпинделя веретен без порчи поверхности . . . . . 1248
- Г. Г. Андронов — Определение твердости методом царапания . . . . . 1249

## ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

- Е. Я. Зарвин и Н. И. Широков — Установка для определения водорода в металле, шлаке и ферросплавах . . . . . 1250
- Г. Г. Дуринов и В. А. Большова — Универсальный столик к микроскопу для исследований при высоких и низких температурах . . . . . 1253
- В. Н. Верцнер — Получение малых увеличений в электронном микроскопе ЭМ-3 . . . . . 1255
- Е. В. Донат и **Э. Я. Турхан** — Плавковый прибор для седиментационного анализа . . . . . 1256
- Е. С. Непорент и Л. М. Оранский — Простой манометр для определения малых упругостей насыщенных горячих паров . . . . . 1258
- А. Ф. Бегункова — Прибор для быстрых испытаний теплопроводности изоляционных материалов . . . . . 1260
- Ю. Б. Дубинкер и В. П. Дьяконова — Прибор для определения пластичности каучукоподобных материалов . . . . . 1262
- Х. Н. Деметьев — Новые гидравлические прессы для испытания бетонных образцов . . . . . 1264
- В. Э. Магула, И. Я. Залуговский и М. М. Серебренников — Прибор для замера стрелы прогиба чугунных образцов . . . . . 1265
- Е. В. Дорошенко и Д. С. Сухарьков — О наклейке проволочных датчиков . . . . . 1266
- Л. Н. Дрозд — Приспособление для регулировки прибора Роквелла . . . . . 1267
- Н. Г. Тисенко и П. И. Зимнев — Сварка проволочных тензометров электросопротивления . . . . . 1268

## ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

- Ю. А. Клячко — К вопросу о закономерностях аналитических свойств элементов . . . . . 1269

## КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

- Л. М. Кульберг и И. С. Мустафин — 25-летие выхода в свет первой книги по капельному анализу . . . . . 1273
- М. Шерман — Рецензия на книгу Г. М. Гордон и И. Л. Пейсахова, «Контроль пылеудалняющих установок». . . . . 1277
- К шестидесятилетию со дня рождения Ю. А. Чернихова . . . . . 1279

---

---

В. И. АРХАРОВ

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

Среди методов изучения структуры технических материалов наиболее действенным и плодотворным является рентгеноструктурный анализ с его многочисленными разновидностями.

В Советском Союзе были заложены основы и получили развитие все отрасли рентгенографии, создано несколько научных школ, плодотворно работающих каждая в своей области, зародились и окрепли лучшие традиции — опора на диалектико-материалистическую философию, плановость, коллективность и взаимная связь в работе, живая связь с практикой. Все это создало благоприятные условия для использования рентгенографии на службе промышленности.

Кристаллографические основы структурного анализа созданы А. В. Гадолиным и Е. С. Федоровым и успешно развиваются в настоящее время А. В. Шубниковым, Н. В. Беловым и др. Важнейшая основа рентгеноструктурного анализа — формула дифракционного отражения рентгеновых лучей от системы кристаллографических плоскостей — создана Г. В. Вульфом. Н. Я. Селяковым было положено начало анализа дисперсности поликристаллических веществ в области высокой дисперсности; развитие анализа грубодисперсных систем явилось результатом работ Г. С. Жданова. Г. И. Аксенов создал рентгеноанализ внутренних напряжений, получивший развитие в трудах Г. В. Курдюмова, Ю. С. Терминасова, М. П. Желдака, С. Т. Конобеевский и Н. Е. Успенский положили начало анализу текстур, далее широко развитому в трудах Г. С. Жданова, В. И. Ивероновой и др. Фазовый рентгеновский анализ был научно обоснован и развит Б. Я. Пинесом.

Рентгеноструктурный анализ механизма пластической деформации кристаллов был открыт А. Ф. Иоффе и его сотрудниками, далее эта область была исследована С. Т. Конобеевским, А. П. Комаром и М. В. Якутовичем. Г. В. Курдюмов построил структурную теорию закали и отпуска стали и открыл новую область явлений — бездиффузионные фазовые превращения. Явления старения сплавов были глубоко исследованы С. Т. Конобеевским. Н. В. Агеев увязал структуру и химическую природу металлических сплавов. Ряд ценнейших практических приложений рентгеноструктурного анализа дан в трудах Я. С. Уманского. Таким образом, развитие рентгеновского анализа во многом обязано трудам отечественных ученых.

Однако некоторые особенности рентгеноструктурного анализа все еще затрудняют его внедрение в работу заводских лабораторий. Методика анализа требует сложной и многообразной аппаратуры. Рентгеноструктурный анализ выявляет очень тонкие и разнообразные характеристики состояния вещества, получающие отражение в сложной рентгенографической картине, чувствительной ко многим факторам, действующим порознь или совместно. Однозначная расшифровка этой картины требует учета многих факторов, постоянства которых в общем случае трудно ожидать. Это приводит к тому, что работы по рентгеноструктур-

ному анализу успешны и плодотворны лишь тогда, когда специалист-рентгенограф вникает в сущность инженерных задач, изучает технологию и смежные области науки, а не ограничивается выполнением поступивших заказов на анализ отдельных объектов, когда работу по рентгеноструктурному анализу он кооперирует с другими методами исследования.

Ставить и проводить рентгеноструктурные исследования нужно в плане систематических работ, применительно к широко планируемым поискам принципиально новых способов производства и видов продукции, или же в направлении борьбы с несовершенством технологии, имеющим постоянный характер и коренящимся в принципиальных, еще не выявленных ее недостатках. Только в такой именно постановке, при налаженной, ритмичной работе становится возможным использование структурной рентгенографии для некоторых задач текущего контроля производства и экспертизы.

В настоящее время общий технический прогресс в нарастающей степени требует привлечения металловедения и физики твердого тела для научного обоснования технологии.

В связи с этим увеличивается потребность в развитии рентгеноструктурных исследований. Следует признать, однако, что это развитие отстает от потребностей, предъявляемых жизнью.

Прикладная рентгенография позволяет изучать и аттестовать следующие структурные характеристики, влияющие на технические свойства материалов:

- 1) качественный и количественный фазовый анализ и анализ концентраций твердых растворов;
- 2) текстурография, или анализ ориентировок кристалликов в поликристаллических телах;
- 3) дисперсография, или анализ размеров и формы кристалликов в поликристаллических телах;
- 4) тензография, или анализ внутренних напряжений (упругих искажений решетки);
- 5) анализ тонких структурных характеристик, свойственных неравновесным состояниям кристаллов (начальные и промежуточные фазы старения, реакционной диффузии, химических реакций в твердом состоянии);
- 6) анализ мозаичной структуры кристаллов;
- 7) микрорентгенография, или рентгеноабсорбционный анализ металлографической микроструктуры.

Для характеристики возможностей прикладной рентгенографии нужно сделать некоторые замечания относительно источников ошибок в оценке этих возможностей.

Слишком часто переоценивают чувствительность количественного фазового анализа и однозначность результатов качественного фазового анализа. Во многих случаях упускается из виду возможность очень сильного влияния ряда факторов (внутренних напряжений, дисперсности макро- и микронеоднородностей концентрации, текстуры, нарушений базиса решетки и др.) на чувствительность и точность фазового рентгеновского анализа, которые могут при этом меняться от десятых долей до десятка процентов.

При постановке задачи качественного фазового анализа нельзя ее формулировать слишком упрощенно — какая фаза или какие фазы присутствуют в данном образце. Правильной постановкой задачи является следующая: конкретно указывая фазы, присутствия которых по косвенным данным можно ожидать в образце, нужно спрашивать, — с какой из них наиболее сходны обнаруженные рентгенографически. При этом, как правило, отождествление фаз, присутствующих в образце, с теми или иными из числа предполагаемых может быть сделано лишь с некоторой степенью вероятности. Кроме того, всегда надо помнить, что в исследованном образце, кроме выявленных фаз, могут содержаться еще и не выявленные из-за их малого содержания.

Точность анализа концентраций твердых растворов зависит от соотношения между атомными или ионными радиусами компонентов и от сил химической связи. Поэтому точность меняется в широких пределах при переходе от одной системы твердых растворов к другой. При одной и той же рентгенографической технике можно, например, измерять концентрацию с погрешностью в системе золото — медь — 0,04%, а в системе медь — никель — 0,22%.

При определении возможностей этой разновидности рентгеноанализа нужно учитывать ограничения точности измерений постоянных решетки вообще, и в первую очередь, из-за наличия структурных микронеоднородностей и искажений, дающих размытие дифракционных отражений, притом наиболее сильное как раз в наиболее важной для прецизионных определений области углов.

В ряде случаев возможности метода существенно суживаются крупнокристаллическостью материала или существованием текстуры.

Затруднения рентгеновской текстурологии встречаются при чрезмерной крупнозернистости материала, например в некоторых электротехнических сталях или в зонах транскристаллизации крупных слитков. Также возникают затруднения в отношении точности количественной характеристики степени совершенства текстуры, расшифровки случаев суперпозиции нескольких текстур и низкой чувствительности (неспособности обнаруживать текстуры низкой степени совершенства). Главное затруднение при анализе дисперсности поликристаллических материалов заключается в том, что основной критерий высокой дисперсности — размытие дифракционных линий — зависит и от других факторов: внутренних напряжений второго рода и микронеоднородностей концентрации твердых растворов, которые обычно сопутствуют друг другу. Кроме того, характер размытости усложняется при неравноосности формы кристалликов. Сравнительные рентгеновские определения дисперсности облегчаются, когда на основе косвенных данных влияние напряжений второго рода или концентрационных неоднородностей на размытие линий можно считать одинаковым.

Таково же положение и в отношении рентгенографического определения напряжений второго рода. Однако здесь принципиальная необходимость постановки сравнительных определений в условиях одинакового проявления влияний других факторов на размытость линий выражена еще сильнее, так как рентгенографически можно дать абсолютную оценку напряжений второго рода лишь в том случае, если известен характер напряженного состояния. Если же он остается неизвестным, то возможны лишь сравнительные определения, но при том непременно условии, что характер напряженного состояния во всех сравниваемых объектах одинаков и меняется только величина напряжений. Практически это условие означает, что сравнение величины напряжений второго рода можно делать на объектах, испытавших однотипные механические воздействия. При решении технологических задач это требование обычно выполняется; тем самым для применения рентгенографии сохраняется широкая область.

Наиболее практически эффективным и методически разработанным является рентгенографический метод измерения напряжений первого рода. Сравнительно высокая точность абсолютных измерений (порядка  $1 \text{ кг/мм}^2$  — для величины и  $8-10^\circ$  — для направления главных напряжений) и успехи в повышении экспрессности метода при использовании эталонов позволяют широко применять этот метод. Однако и здесь для правильной оценки его возможностей следует учесть некоторые особенности: 1) необходимость специальных приспособлений; 2) возможность измерять напряжения лишь в тонком поверхностном слое объекта; 3) наличие в исследуемом объекте одновременно и напряжений второго

рода, что вызывает размытие дифракционных линий, используемых для точного измерения напряжений первого рода.

Рентгенографический метод оценки напряжений третьего рода, или наиболее тонко распределенных искажений решетки, еще в очень малой степени используется при решении практических задач; этот метод позволяет получить очень важные характеристики материала, подвергаемого наклепу как в отношении его механических свойств, так и в отношении аттестации технологического процесса, создающего искажения решетки. Там, где он применялся, рентгеноанализ напряжений третьего рода уже дал важные результаты, например в вопросе о критерии предела усталости. Значение получаемой здесь характеристики — средней величины отклонения положения атомов от правильных узлов решетки — одного порядка с теми характеристиками, которые получаются при исследовании так называемого аномального рассеяния от различного рода несовершенств решетки, находящейся в неравновесном состоянии, в частности, при старении твердых растворов. Эти методы лишь сейчас оформляются в рабочие методики и могут быть использованы при обсуждении тематики прикладной структурной рентгенографии в заводских лабораториях.

Уже обрисовываются контуры очень интересных характеристик технического материала на разных этапах технологического процесса: сюда относятся субкристаллическая структура, предпереходные образования, группировки ближнего порядка, сохраняющие полностью или частично когерентную связь с исходной решеткой. Изменения этих субмикроскопических неоднородностей во времени или при воздействии повышения температуры и вызываемых извне напряжений чрезвычайно важны для технологии.

Можно считать, что именно недоучет этих и подобных им особенностей прикладной структурной рентгенографии и является причиной недостаточного применения ее в заводских лабораториях, а подчас и причиной отказа от ее использования.

Применение рентгенографии может быть и частично уже оказалось полезным в ряде областей техники.

Наиболее актуальной для крупного машиностроения является проблема слитка. Можно отметить четыре группы вопросов, при решении которых целесообразно применять методы структурной рентгенографии.

1. Текстуры транскристаллизации. Здесь можно надеяться на выявление влияния поверхностно-активных примесей на текстуру, через изменение анизотропии поверхностной энергии растущих кристаллов.

2. Локальные особенности дендритной ликвации в различных макроскопических зонах слитка. Различия могут быть обусловлены неодинаковостью температурных режимов в разных зонах слитка и макроскопической ликвацией. Большие надежды здесь можно возлагать на метод микрорентгенографии. Есть экспериментальные данные, показывающие, что микроликвационные неоднородности оказываются гораздо устойчивее против гомогенизационных отжигов, чем это принято думать.

3. Различия в свойствах литого металла данной марки могут быть обусловлены влиянием условий кристаллизации, а также малых, не учитываемых горофильных примесей на мозаичную структуру кристаллитов, которую можно исследовать рентгенографически.

4. Вопросы состояния водорода в металле слитка, повидимому, очень тесно связаны с мозаичностью кристаллитов. Прецизионные измерения параметров решетки, хотя и на пределе чувствительности, могут выявить водород, находящийся в междоузлиях решетки. Возможна также локализация водорода, сохраняющего атомарное (частично ионизованное) состояние, в межблочных зонах мозаики. Рентгенографические исследования и здесь могут оказаться плодотворными.

В области анализа горячей и холодной обработки металлов давлением структурная рентгенография, как известно, получила разнообразное применение для оценки степени наклепа по напряжениям второго рода и по степени совершенства текстуры и для контроля снятия этого наклепа при отжиге. Здесь решались такие вопросы, как определение стадий холодного наклепа, на которых требуется проведение промежуточного смягчающего отжига (проволока, лента), выбор температуры и длительности отжига, достаточных для снятия напряжений, исследование статистической анизотропии, вызываемой текстурообразованием при ориентированном наклепе.

Напомним работы Г. И. Аксенова по исследованию производства стальной ленты, Г. С. Жданова и В. И. Ивероновой по рекристаллизации альфа-латуней, Виноградова по тому же вопросу для сплавов магния, М. А. Борисовой по определению температур отжига вольфрамовой проволоки разных диаметров, Я. П. Селисского по установлению необходимости промежуточного отжига между последовательными операциями штамповки подшипниковых сепараторов. Из более поздних применений отметим работу Д. И. Лайнера и Л. Д. Харитоновой по рентгеноанализу текстуры рекристаллизации деформированного мельхиора в связи с влиянием на нее некоторых примесей. Эта работа позволила кардинально рационализировать технологию изготовления мельхиора для целей глубокой вытяжки, путем устранения неблагоприятно действующих примесей-раскислителей и замены их другим раскислителем, устраняющим текстуру рекристаллизации и связанную с текстурой фестонистость изделий.

Представляется перспективным дальнейшее применение структурной рентгенографии в таких направлениях, как анализ макро- и микронеоднородностей в распределении внутренних напряжений и деформаций по объему изделий сложной формы, а также более детальное исследование процессов снятия наклепа при нагреве, особенно в связи с обнаружением полигонизации — промежуточного процесса между отдыхом и рекристаллизацией.

Весьма широкое применение получила структурная рентгенография в области изучения и контроля термической обработки сплавов, особенно стали.

Количественный рентгеноанализ на остаточный аустенит вошел в обиход заводских лабораторий, так же как и контроль закалки и отпуска изделий по размытости линий на рентгенограммах в больших углах, с применением обычной обратной съемки или же съемки по Геллеру. Этот метод получает новые возможности использования при освоении способа закалки поверхности изделий токами высокой частоты с самоотпуском. Усиленно и плодотворно в последнее время используется фазовый рентгеноанализ в применении к карбидному анализу при отпуске стали различных марок.

Важные рентгеноструктурные данные получены для подтверждения новых представлений о роли рекристаллизации аустенита под действием фазового наклепа при перекристаллизации во время нагрева стали под закалку. Эти представления кардинально меняют ранее существовавший взгляд на значение температуры нагрева под закалку для формирования микроструктуры стали.

Рентгенографические данные о параметрах решеток аустенита и мартенсита в связи с данными о термическом расширении этих фаз и с температурной зависимости модуля упругости могут помочь распространить недавно полученные кристаллохимические выводы о механизме влияния углерода на мартенситную точку, а также и на механизм влияния других легирующих элементов.

Применение новых методов тонкого рентгеноструктурного анализа к исследованию ранних стадий старения пересыщенных твердых раство-

ров в работах С. Т. Конобеевского, Ю. А. Багаряцкого и А. М. Елистратова позволило выяснить кристаллографические детали процесса гетерогенизации твердых растворов в наиболее интересных для теории и практики ранних стадиях, которые прежде не поддавались исследованию обычными рентгеновскими методами. Здесь определяются характер распределения, дисперсность, форма возникающих зон неоднородности и степень когерентной связи их с исходной решеткой, т. е. характеристики, связанные с важнейшими физическими свойствами сплава, модифицируемыми при старении. Особенно интересным, хотя и наиболее, может быть, трудным должно явиться применение этих методов к исследованию старения мартенсита, т. е. к отпуску закаленной стали.

Эффективным может быть применение рентгеноанализа к исследованию и контролю тех областей технологии, где стальные детали, содержащие остаточный аустенит, испытывают при эксплуатации одновременное действие повышенной температуры и давления. Возможное повышение напряжений из-за объемных изменений, вызванных превращением аустенита, может приводить к разрушению, как например, в поверхностных слоях стальных прокатных валков, или к повышению твердости, как при работе режущего инструмента, подвергавшегося электроискровой обработке.

Широкая область применений структурной рентгенографии, еще только начатых, но уже показавших свою эффективность, — это область технологии резания металлов.

Существенные результаты получены в области химико-термической обработки металлов, защитных (горячих и электролитических) покрытий и в области изучения коррозии.

Блестящим примером плодотворного применения рентгеноструктурного анализа в области порошковой металлургии может служить работа Я. С. Уманского и его сотрудников по рационализации производства твердых сплавов на основе карбида титана, в котором при некоторых условиях производства могут содержаться в твердом растворе азот и кислород, выделяющиеся при спекании и вызывающие при этом пористость. Рентгенографический контроль карбида титана позволяет теперь избежать этого вида брака.

Обширная область изучения сварных соединений еще почти не получила освещения со стороны структурной рентгенографии. Если не говорить о рентгенографическом определении напряжений 1-го рода в околошовных зонах, хорошо разработанном, в частности, Ю. С. Терминасом, здесь есть много других структурных характеристик, которые можно было бы выявлять рентгенографически. Сюда относятся вопросы перегрева и величины зерна, напряжений второго рода в слое, непосредственно прилегающем к шву, вопросы неметаллических включений в металле шва и т. п.

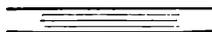
Важное значение структурная рентгенография имеет для технологии изготовления огнеупоров, для анализа руд и шлаков. Рентгеноструктурный анализ руд позволяет выявить тонкие различия в рудах разного происхождения с приблизительно одинаковым химическим составом, но различными свойствами, в частности, восстановимостью. Весьма важным для кинетики восстановления оказывается наличие чужеродных металлических ионов, входящих в твердый раствор путем замещения металла. Фазовый рентгеноанализ в сочетании с прецизионными измерениями параметров решеток уточняет физико-химические представления о механизме восстановления сложных окислов и смесей окислов нескольких металлов, когда в продуктах восстановления в ходе процесса могут меняться концентрации металлов в образующихся твердых растворах. Фазовый минералогический анализ и анализ дисперсности дают важные аттестации рудам по их свойствам.

Мы видим, таким образом, что для прикладного рентгеноструктурного анализа есть широкое поле деятельности.

Дело чести советских рентгенографов — развернуть работу по научному исследованию и контролю технологических процессов в объеме, требуемом развитием социалистического хозяйства.

Для этого нужно, чтобы рентгенографы, наряду с углубленным изучением и усовершенствованием методов работы в непосредственной своей специальности, изучали технологию обслуживаемого ими производства и могли лучше понимать его нужды и запросы. С другой стороны, совершенно необходимо, чтобы технологи, металловеды, производственники сами глубже знакомились с методами рентгеноструктурных исследований и могли бы не только правильно поставить вопрос перед рентгенографами, но и непосредственно применять эти методы в исследовательской работе.

Все время усложняющиеся научно-технические задачи могут успешно разрешаться только на основе творческого содружества работников разных специальностей, создающих социалистическими методами коллективного труда новую, самую передовую технику.



# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ю. А. КЛЯЧКО и А. Г. АТЛАСОВ

## О ТИПОВОЙ АППАРАТУРЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В ТВЕРДОЙ СТАЛИ

Методы, применяющиеся для определения в стали кислорода, водорода и азота, отличаются большим разнообразием. Важнейшие из существующих методов определения газов в стали представлены в таблице.

Методы определения газов в стали

Определяемый газ	Название метода	Химическая или физическая сущность метода
Кислород	Водородный*	$\text{FeO} + \text{H}_2 \xrightarrow{1000 - 1100^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}$
	Алюминиевый	$3\text{FeO} + 2\text{Al} \longrightarrow 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ или $3\text{O}_{\text{Me}} + 2\text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
	Вакуум-плавление	$\text{O}_{\text{Me}} + \text{C} \xrightarrow[1600 - 1650^\circ]{\text{вакуум}} \text{CO газ}$
Водород	Метод окисления (кислородный)	$2\text{H}_{\text{Me}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{800 - 1000^\circ} \text{H}_2\text{O}$
	Вакуум-нагрев	$2\text{H}_{\text{Me}} \xrightarrow[1600 - 1650^\circ]{\text{вакуум}} \text{H}_2 \text{ газ}$
	Вакуум-плавление	$2\text{H}_{\text{Me}} \xrightarrow[1600 - 1650^\circ]{\text{вакуум}} \text{H}_2 \text{ газ}$
Азот	Химические (растворение)	$\text{N}_{\text{Me}}^{-3} + 3\text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_3$ связывание нитридного азота $\text{N}_{\text{Me}} + 3\text{H} \longrightarrow \text{NH}_3$ связывание растворенного азота Пример: $2\text{Fe}_4\text{N} + 18\text{HCl} \longrightarrow 8\text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{H}_2$
	Окислительное сплавление: а) Чижевского	$\text{N}_{\text{Me}} + (\text{PbCrO}_4 + \text{PbO} + \text{PbO}_2) \xrightarrow[1200^\circ]{\text{атмосф. CO}_2} \text{N}_2 \text{ газ}$
	б) Клингера Вакуум-плавление	$\text{N}_{\text{Me}} + \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow[600^\circ]{\text{вакуум}} \text{N}_2 \text{ газ}$ $\text{Me}_x \text{N}_y \xrightarrow[1600 - 1650^\circ]{\text{вакуум}} x\text{Me} + \frac{y}{2} \text{N}_2 \text{ газ}$

\* Кислород, связанный с кремнием, титаном и алюминием, этим методом не учитывается.

разнообразием по технике выполнения анализов и по применяемой для этой цели аппаратуре; эти методы не равнозначны и в отношении качества получаемых результатов.

Ниже приводится краткая характеристика отдельных методов, их надежности и практического значения для определения того или иного газа.

### Методы определения кислорода

Перечисленные в таблице методы отличаются только способом связывания и выделения кислорода из анализируемой пробы, т. е. способом «раскисления» металла.

Водородный метод является одним из наиболее старых способов определения газов в металлах: ввиду присущих ему серьезных недостатков в настоящее время существенного практического значения он не имеет. Недостатками водородного метода являются сравнительно большая продолжительность анализов (4—6 час. на каждую навеску стали) и низкая точность, обусловленная высокими значениями и неустойчивостью поправок холостого опыта. Кроме того, применимость водородного способа ограничена очень узкой областью самых мягких сортов стали, содержащих не выше 0,1—0,2% углерода и кремния.

Алюминиевый способ в своей классической форме применим только для определения кислорода в жидкой стали, содержащей не более 0,8—1,0% углерода; при наличии в жидкой стали кремния и даже незначительных количеств титана метод перестает быть надежным. Учитывая простоту, доступность и сравнительно высокую производительность алюминиевого метода, делались настоячивые попытки распространить его и на твердые пробы сталей соответствующего состава; можно, например, отметить предложенный П. С. Лебедевым вакуум-алюминиевый способ, в котором алюминирование пробы твердой стали производится в вакуумной печи при температуре 1456°. Однако вследствие сложности процесса раскисления пробы и недостаточной надежности вакуум-алюминиевый способ не получил распространения.

Более удачным можно признать алюминирование твердых проб (в виде стружек) при температуре 1100—1200° в атмосфере водорода (водородно-алюминиевый метод) или путем диффузионного раскисления пробы в твердой фазе смесью порошков алюминия и глинозема. Водородно-алюминиевый метод из-за высоких значений холостых по-

правок недостаточно точен, а диффузионно-алюминиевый метод нуждается в специальной аппаратуре печи и в уточнении условий анализа.

Наиболее точным, принципиально обоснованным и надежным из всех существующих способов определения кислорода в стали является метод вакуум-плавления, причем применимость этого метода почти не ограничена составом стали.

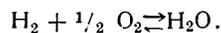
### Методы определения водорода

Все существующие методы определения водорода в стали базируются на обратимости равновесного содержания водорода в металле в зависимости от парциального давления молекулярного водорода в газовой фазе. Закономерность эта выражается изотермой абсорбции водорода:

$$[H] = [H]_0 \sqrt{P_{H_2}},$$

где  $[H]$  — растворимость водорода в металле,  $см^3/100 г$ ;  $[H]_0$  — растворимость водорода при той же температуре и давлении водорода над металлом в 1 ат,  $см^3/100 г$ ;  $P_{H_2}$  — парциальное давление водорода, ат.

Минимальное парциальное давление молекулярного водорода в газовой фазе, необходимое для количественного извлечения растворенного водорода из металла, в методе окисления создается за счет реакции:



При температурах анализа и в присутствии избытка кислорода равновесие этой реакции резко смещено вправо.

В методе вакуум-нагрева и вакуум-плавления минимальные значения  $P_{H_2}$  обеспечиваются за счет постоянно поддерживаемого в системе высокого вакуума.

Кислородный способ определения водорода, несмотря на настоячивые попытки его усовершенствования, оказался недостаточно надежным и не получил широкого распространения; в настоящее время этот метод полностью уступил место более совершенным методам вакуумной эк-

стракции. Недостатки метода обусловлены трудностью выделения водорода из анализируемых проб при наличии на их поверхности слоя окислы, крайне высокими значениями поправок холостого опыта и технической сложностью весового определения малых количеств воды в присутствии двуокиси углерода. Кроме того, кислородный метод отличается низкой производительностью.

Наиболее распространенным и общепризнанным способом определения водорода в сталях самого различного состава в настоящее время является метод вакуум-нагрева в разных его вариантах и аппаратурных оформлениях. Благодаря высокой производительности метода (продолжительность отдельного анализа составляет в среднем 25—45 мин.) и успешному разрешению трудной проблемы фиксации водорода в пробах жидкой стали (путем быстрого охлаждения так называемых карандашных проб), метод вакуум-нагрева с большим успехом используется сейчас для определения водорода в стали по ходу плавки. Определение водорода по этому методу производится в специальной аппаратуре, конструктивные особенности которой имеют существенное влияние на устойчивость и воспроизводимость получаемых результатов. Метод перестает давать надежные результаты в тех случаях, когда положенные в его основу предпосылки — полное выделение водорода из пробы в условиях анализа и 100%-ное содержание водорода в извлеченном газе — не оправдываются.

В методе вакуум-плавления водород извлекается из пробы в процессе ее плавления в высоком вакууме, поэтому полностью учитывается растворенный водород, молекулярный, и водород, присутствующий в других возможных формах (окисленный, связанный). Применимость метода вакуум-плавления для определения водорода не ограничена составом металла. Точность определений существенно зависит от совершенства применяемой аппаратуры, в частности, от газовой выделительной

куумной печи, т. е. от величин поправок холостого опыта.

### Методы определения азота

Существующие способы определения азота резко различаются не только по технике выполнения анализа, но и в отношении принципиальной сущности методов.

В химических методах азот пробы переводится в раствор в виде аммонийной соли путем растворения навески в соответствующей кислоте (конечно, не азотной), а иногда и дополнительной обработкой нерасворимого азотсодержащего остатка. Количество связанного аммиака определяется в дальнейшем обычными приемами аналитической химии. Метод растворения ничем существенным не отличается от обычных приемов, используемых при химическом анализе руд и металлов, и не нуждается (не считая дестилляционного устройства) в специальной аппаратуре. При соблюдении ряда условий химический метод является достаточно надежным и универсальным способом определения азота в сталях, металлах и сплавах самого различного состава. Кроме того, он допускает проведение массовых и серийных анализов в больших масштабах.

Из методов окислительного сплавления более точные и надежные результаты дает способ вакуумного сплавления навески с перекисью натрия. Будучи универсальным и давая необходимую точность, этот метод все же недостаточно производителен и нуждается в специальной аппаратуре.

В методе вакуум-плавления азот извлекается из пробы в условиях высокого вакуума и высоких температур в результате диссоциации нитридов (растворенный азот экстрагируется согласно изотерме абсорбции). В большинстве случаев извлечение азота из сталей не встречает затруднений, так как при температуре 1600—1650° нитриды алюминия, молибдена, вольфрама, железа, марганца, хрома, ванадия, кремния и даже ниобия полностью диссоциируют с выделением молекулярного азота в газовую фазу.

Затруднения в определении азота возникают только, если в пробе присутствуют цирконий и титан.

### Аппаратура для анализа газов в стали

Как видно из предшествующего перечня, наиболее универсальным способом определения газов в металлах является метод вакуум-плавления, позволяющий определять в сталях самого различного состава общее содержание кислорода, водорода, а также и азота.

Достоинства метода вакуум-плавления не ограничиваются его универсальностью; будучи достаточно надежным и точным, этот метод допускает также проведение массовых и серийных анализов, т. е. обладает сравнительно высокой производительностью (как например, в Центральном научно-исследовательском институте черной металлургии с одним аппаратом было проанализировано в течение года 960 образцов сталей и различных металлов).

Причиной, препятствующей широкому внедрению метода вакуум-плавления в практику исследовательских институтов и заводских лабораторий, является сравнительная сложность необходимой для этой цели аппаратуры.

Аппарат для определения газов методом вакуум-плавления состоит из трех основных узлов: вакуумной печи для плавления анализируемых проб; системы вакуумных насосов для откачки и сбора экстрагируемых газов и поддерживающего их работу масляного форвакуумного насоса; газоаналитической части для определения количества и состава извлеченных газов.

### Вакуумные печи

Вакуумная печь является наиболее ответственной частью прибора, определяющей качество прибора в целом. Вакуумные печи должны допускать получение в плавильном тигле температур порядка 2200—2300° С (не ниже 1900°) и быть абсолютно герметичными не только в холодном состоянии, но и при максимальном нагреве. Количество га-

зов, выделяющихся из печи при рабочих температурах 1600—1650°, не должно превышать 0,20—0,25 см<sup>3</sup> за 15 мин. Указанные температуры в вакуумных печах могут быть получены за счет теплового действия электрического тока, пропускаемого через расположенные в вакуумной системе графитовые нагреватели (печи сопротивления), или посредством токов высокой частоты, индуцируемых непосредственно в плавильном тигле спиральным индуктором, расположенным вне вакуумной системы.

Печи сопротивления, имея сравнительно удовлетворительные характеристики в электрическом отношении (они питаются током непосредственно из сети с помощью понижающего трансформатора соответствующей мощности), недостаточно совершенны в отношении теплового режима. Вследствие косвенного характера нагрева плавильного тигля в печах этого типа усложняется концентрация тепла в плавильном пространстве и потери тепла достигают значительных величин.

Высокочастотные печи более совершенны в тепловом отношении, но они нуждаются в сложном и дорогостоящем электрическом оборудовании, характеризующемся значительными потерями потребляемой мощности. В связи с лучшими возможностями в отношении уменьшения потерь тепла в высокочастотных печах удается получить несколько более высокие температуры, чем в печах сопротивления. Проблема герметизации в высокочастотных печах решается также более просто и изящно. Однако при этом должно быть учтено, что плавленый кварц, из которого изготавливается герметизирующая трубка вакуумной печи, с повышением температуры становится все более проницаемым в отношении атмосферных газов (азота).

Количество газов, выделяющихся из вакуумной печи в условиях анализа (учитываемых, как поправка холостого опыта), зависит от количества имеющихся в вакуумной печи графитовых деталей, теплоизолирующих прокладок и экранов, а также от интенсивности и равномер-

ности прогрева этих деталей во время дегазации.

Благодаря имеющейся возможности резкого сокращения количества находящихся в вакуумной системе графитовых деталей, высокочастотные печи, как правило, характеризуются более низкими величинами холостых поправок. Однако печи сопротивления при рациональной конструкции нагревателей и устранении из печи резиновых прокладок также могут иметь достаточно низкие поправки холостого опыта.

Применение высокочастотного обогрева в вакуумных печах в случае принятия эффективных мер для уменьшения потерь тепла позволяет иметь лучшие в сравнении с печами сопротивления качественные показатели, но благодаря сложности электрического оборудования и его дороговизне аппараты с высокочастотными печами обходятся в 2—3 раза дороже, чем аппараты с печами сопротивления.

Мы считаем, что из применяющихся в лабораториях конструкций вакуумных печей сопротивления наилучшей следует признать печь Центрального научно-исследовательского института черной металлургии, отличающуюся от печей других конструкций значительно более низкими величинами холостых поправок и лучшими эксплуатационными качествами. Низкие значения холостых поправок в этой печи достигнуты благодаря рациональной конструкции нагревателей, отсутствию резиновых прокладок и достаточной интенсивности дегазации. Надежность работы печи обеспечивается отдельным решением проблем герметизации и электрического контакта.

Из конструкций высокочастотных печей наилучшими являются печь Ленинградского политехнического института и в значительной мере копирующая ее печь Института металлургии Академии наук СССР. Но даже в этих конструкциях широкие возможности, предоставляемые применением высокочастотного нагрева, использованы далеко не полностью. В направлении создания ра-

циональной конструкции высокотемпературной высокочастотной печи. Требуется еще дальнейшая работа.

### *Система вакуумных насосов*

Вакуумные насосы для комплектования прибора подбираются обычно из числа выпускаемых промышленностью моделей и типов.

Высоковакуумный паро-ртутный насос, служащий для откачки газов из вакуумной печи и устанавливаемый последовательно с ней (считая по ходу газов), должен иметь достаточно высокую производительность (порядка 20 л/сек) и быть нетребовательным к величине предварительного разрежения (до 20 мм рт. ст.). Наилучшими с этих точек зрения являются насос типа ДРН-50, выпускаемый отечественной промышленностью, или металлические многоступенчатые насосы типа Геде-Фольмера. При отсутствии металлических насосов могут быть использованы трехступенчатые стеклянные или кварцевые насосы соответствующей мощности; эти насосы изготавливаются обычно собственными силами.

Ртутно-капельный насос служит для сбора газов, откачиваемых паро-ртутным насосом; насос этой промышленностью не выпускается и изготавливается стеклотурбом. Отдельные конструкции ртутно-капельных насосов мало отличаются друг от друга; лучшими типами являются насос конструкции ЦНИИТМАШ с усовершенствованиями В. А. Жабиной (4 сопла) и ЦНИИЧМ (укороченный вариант), а также насос прибора Кузнецкого металлургического комбината.

Из числа выпускаемых отечественной промышленностью форвакуумных насосов для комплектования прибора лучше всего подходит насос ВН-494; при отсутствии этого насоса может быть использован насос ВН-461.

### *Газоаналитическая часть*

Анализ газов в методе вакуумплавления обычно производится по принципу замера объемов при по-

стоянном (атмосферном) давлении с помощью специальных полумикрогазоанализаторов, изготовляемых собственными силами при участии квалифицированного стеклодува.

Отдельные конструкции полумикроанализаторов, употребляемых в различных лабораториях, мало отличаются друг от друга. Предпочтения заслуживает анализатор, позволяющий определять в газовой смеси помимо  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  также и  $\text{CH}_4$ . Кроме того, желательным дополнить газоанализатор платиновым капилляром.

Волюмометрический способ газовой анализа даже при применении заполненных ртутью полумикроанализаторов перестает быть надежным при количествах газа меньше  $0,75\text{—}1,0\text{ см}^3$ . Значительно более чувствительным в этом отношении является анализ газов по принципу замера давлений при постоянном объеме, осуществляемый с помощью специальных микроанализаторов. Как показал наш опыт, микроанализаторы с твердыми поглотителями, ввиду сравнительно большой продолжительности каждого анализа, не обладают достаточной производительностью; работа с ними требует большого навыка и внимания.

Микроанализ газов по принципу вымораживания отдельных составляющих газовой смеси и последующего их фракционированного испарения более прост по технике выполнения и менее продолжителен во времени, но для этого способа требуется наличие жидкого азота (воздуха), что ограничивает применимость метода в заводских условиях. Тем не менее использование принципа низкотемпературной конденсации для анализа газов, экстрагируемых из металлов, является заманчивым.

Поэтому разработка достаточно универсальной, доступной и простой аппаратуры для микроанализа газов является насущной задачей. При наличии такой аппаратуры многие вопросы, связанные с взаимодействием металлов с газами и равновесием этих систем, могли бы получить более точное и четкое решение.

Микроанализатор, использованный в приборе Института металлургии АН СССР, в сегодняшнем его виде не может быть признан удачным, так как он позволяет определять в газовой смеси только два компонента: окись углерода и водород.

### Предложения о типовой аппаратуре для определения газов в металлах по методу вакуум-плавления

Сейчас стоит задача немедленно внедрения методов определения газов в твердой стали на большинстве крупных предприятий металлургической, металлообрабатывающей и машиностроительной промышленности. Поэтому необходимо выбрать проверенную и оправдавшую себя конструкцию аппарата для определения газов по методу вакуум-плавления и предложить ее промышленности для организации серийного производства.

Результаты проверки методов определения газов в стали, а также опыт внедрения метода и аппаратуры, имеющейся в ЦНИИЧМ, показывает, что в качестве типовой может быть рекомендована следующая аппаратура метода вакуум-плавления:

1. Вакуумная печь: а) печь ЦНИИЧМ по чертежам ЦНИИЧМ; б) трансформатор типа ОСУ-40 (6 в); автотрансформатор для регулировки напряжения типа АОСК-25/05.

2. Система вакуумных насосов: а) насос ДРН-50; б) ртутно-капельный насос (по чертежам ЦНИИЧМ); в) форвакуумный насос типа ВН-494 или ВН-461.

3. Газоаналитическая часть: полумикроанализатор с электролизером (по чертежам ЦНИИЧМ).

4. Вспомогательное оборудование: а) оптический пирометр ОППИР-0,9; б) вакуумметры УТВ-49 или манометры Мак-Леода — 2 комплекта; в) выпрямитель селеновый ВСА-10 (или ВСА-1); г) высоковольтный индуктор (катушка Румкорфа).

Эта аппаратура предлагается в качестве типовой на основе следующих соображений:

1) приемлемость качественных показателей прибора (высокая производительность, сравнительно небольшие холостые поправки 0,05—0,10 см<sup>3</sup> за 15 мин. при температуре 1600—1650°), достаточно высокий верхний предел достигаемых в печи температур 2000—2200°;

2) экономичность и безотказность в работе, долговечность вакуумной печи и электрического оборудования. Для работы прибора нет необходимости иметь кварцевые трубки больших диаметров, графит специальных марок и жидкий азот;

3) умеренная стойкость прибора;

4) простота изготовления и комплектования прибора;

5) простота обслуживания (лаборант и участие стеклодува).

Вместе с тем следует высказать пожелание о дальнейшей работе по определению наилучших конструкций приборов, основанных на применении высокочастотной индукционной вакуумной печи и анализаторов, работающих по принципу замера давлений.

Необходима последующая практическая проверка этих приборов с целью доведения их до той степени конструктивной разработки, которая в будущем может дать основание для постановки вопроса об организации соответствующего производства.

#### ОТ РЕДАКЦИИ

*Публикуя статью Ю. А. Клячко и А. Г. Атласова, редакция открывает обсуждение вопроса о выборе типовой аппаратуры для определения газов в стали методом вакуум-плавления.*

*Редакция просит работников институтов и заводов выступить на страницах журнала со своими предложениями по выбору аппаратуры, отвечающей основным требованиям промышленности.*

А. Н. МОРОЗОВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В СТАЛИ МЕТОДОМ НАГРЕВА В ВАКУУМЕ ПРИ 600—700°

(Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина)

Методы определения содержания водорода в стали и чугуне основаны на измерении объема водорода, выделенного из образца металла в вакууме.

В тех случаях, когда водород извлекается из расплавленного в графитовом тигле образца (метод вакуум-плавления) одновременно с содержанием водорода в образце может быть определено и содержание других газов — кислорода и азота; при нагревании образца ниже температуры его плавления (метод вакуум-нагрева) из металла полностью может быть выделен только водород.

В температурном интервале 600—700° выделение водорода заканчивается относительно быстро, в то время как окись углерода и азот обычно еще не выделяются. Поэтому определение количества выделенного водорода сводится к измерению его объема, что может быть сделано просто и с большой точностью. Повышать температуру выше 600—700° не имеет смысла, так как в точке перехода  $\alpha$ -решетки в  $\gamma$  коэффициент диффузии водорода резко падает; при 600 и 1000° коэффициенты диффузии водорода в чистом железе примерно одинаковы.

Несложные в изготовлении и в эксплуатации установки для определения содержания водорода в металле методом нагрева в вакууме при 600—700° широко применяются на наших заводах и в научно-исследовательских учреждениях. Только за последние четыре года наша лаборатория установила и помогла установить более 20 приборов этого типа.

На рис. 1 изображена схема установки Ленинградского политехнического института, еще более упрощенная по сравнению с прибором первоначальной конструкции<sup>1</sup>. Установка состоит из форвакуумного насоса, ртутного двух- или трехшлового диффузионного насоса А, ручного сборного насоса Б, приемная часть которого состоит из трех шариков известного объема, и нихромового нагревателя В, помещенного на трубке прозрачного кварца.

Кварцевая трубка соединена со стеклянной частью прибора вакуумным шлифом, охлаждаемым водой. Образец загружается через ртутный затвор Г — вертикальную стеклянную трубку, соединенную с горизонтальной частью системы. Нижний открытый конец трубки находится в сосуде со ртутью. Столб ртути в трубке уравнивается атмосферным давлением. Тщательно очищенный и обезжиренный образец диаметром 8—10 мм и длиной 13—15 мм подводится под нижний конец трубки и всплывает на поверхность ртутного столба. Продвижение образца ускоряется магнитом, с помощью которого образец

переносится в горизонтальную часть прибора. Здесь до анализа образец находится не больше 5—10 мин. За это время из системы удаляется воздух (0,02—0,1 мл), увлеченный с об-

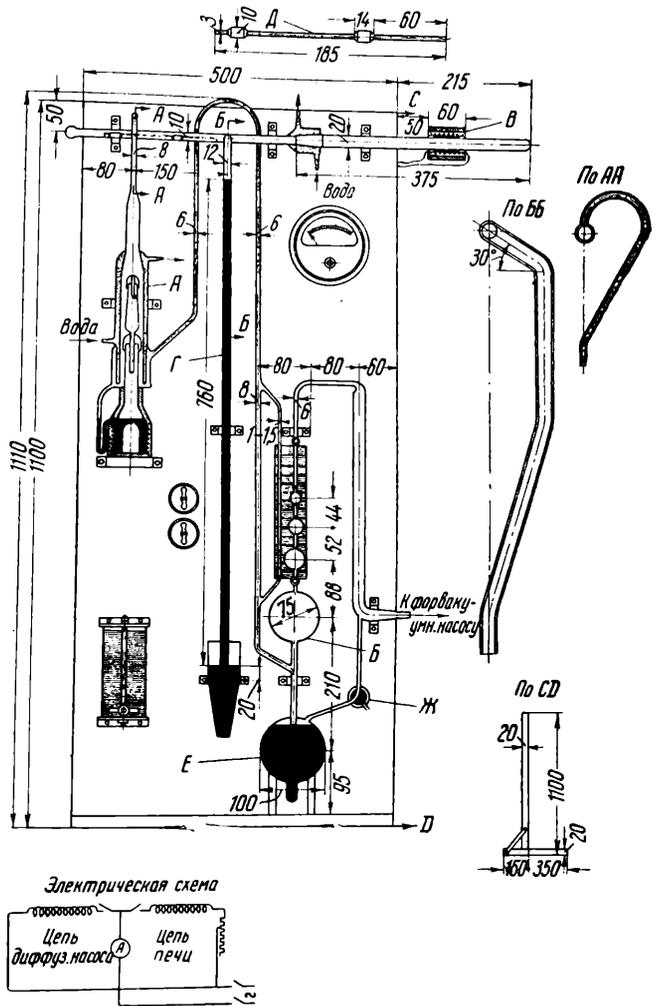


Рис. 1. Схема установки для определения водорода методом вакуум-нагрева

разом через ртутный затвор. Затем образец подается в нагретую часть трубки при помощи толкателя Д.

Выделение водорода, обычно начинающееся через 5 мин. после загрузки образца в печь, постепенно ускоряется. За первые 20—25 мин. выделяется большая часть водорода, находящегося в образце. Образцы из обычной стали и чугуна (диаметр образцов 8—10 мм) прекращают выделять водород к концу первого часа, а образцы аустенитных сталей — к концу второго часа дегазации.

<sup>1</sup> А. Морозов, Азот и водород в стали, Металлургиздат (1950).

Водород, выделяющийся из образца, выталкивается диффузионным насосом в сторону сборного насоса и собирается в приемной части (в шариках). Время от времени измеряется количество собранного газа, для чего в шариках газ сжимается ртутью до известного объема. Давление, под которым находится газ, равняется измеряемой разности уровней ртути в указателе и в капилляре, соединяющем шарики. Шарики имеют приблизительно следующий объем: верхний 1,0—1,5 мл, средний 5—6 мл, нижний 10—12 мл. Перед сборкой установки объем шариков калибруется ртутью.

Уровень ртути в сборном насосе регулируется давлением, создаваемым над поверхностью ртути в нижнем сосуде *E*, при помощи трехходового крана *Ж*, который соединяется то с форвакуумным насосом, то с атмосферой.

После конца определения образец выталкивается из печи толкателем вправо и загружается следующим образцом. На одно определение (с загрузкой образца) затрачивается 45—50 мин.

Несмотря на кажущуюся простоту этого метода, надежные результаты определений содержания водорода в стали могут быть получены далеко не всегда. Анализ накопленного за последние годы опыта (несколько десятков тысяч определений) показывает, что основными источниками ошибок являются: а) недостаточная герметичность установки или неполная ее дегазация; б) состояние поверхности образца или наличие мелких пор или трещин в металле. При этом, как правило, получаются завышенные результаты. Заниженные результаты являются следствием грубых ошибок в самом определении и получаются очень редко.

Установка обязательно должна быть проверена на герметичность холостым опытом перед началом анализов. Для этого включается печь и диффузионный насос, и примерно через каждые 30—60 мин. собирается и измеряется количество газа, собранного насосом. Прирост количества газа в системе не должен

превышать  $5-10 \cdot 10^{-4}$  мл газа в час. С повышением температуры дегазации выше 750—800° поправка холостого опыта начинает резко увеличиваться за счет засоса воздуха через поры кварца (расстекловывание кварца) и выделения газов из смазки кварцевого шлифа, нагреваемой теплоизлучением печи.

Однако даже малая поправка холостого опыта не всегда является достаточной гарантией хорошей дегазации системы. Влага, адсорбированная на поверхности стекла и кварца, плохо и медленно удаляется из системы при дегазации. В отсутствии образца влага обычно не обнаруживается. Однако на поверхности нагретого образца водяные пары разлагаются с образованием водорода и окиси углерода. Результаты анализа получаются преувеличенными. Обычно это наблюдается для одного или двух первых образцов, загруженных в печь после ремонта установки или нарушения в ней вакуума, если дегазация была проведена недостаточно хорошо.

Плотные, с хорошо очищенной поверхностью образцы стали диаметром 8—10 мм любого состава (за исключением аустенитной стали) прекращают выделять водород в высоком вакууме через 40—50 мин. после начала дегазации (при температуре 600—700°). После охлаждения в вакууме поверхность образца должна быть серебристой, более чистой, чем до дегазации.

Изменение окраски поверхности образца указывает на ее окисление. В этом случае полученным результатам доверять нельзя. Как правило, окисление поверхности образца сопровождается длительным, не прекращающимся в течение нескольких часов выделением газа. Количество газа, собираемого сборным насосом, непрерывно увеличивается.

Подобное явление, как правило, наблюдается при анализе образцов стали, имеющих небольшие поры или трещины, иногда даже не обнаруживаемые простым глазом. Влага, сконденсировавшаяся в этих порах за время изготовления образца, при нагревании разлагается. Кислород окислов, находящийся на поверхно-

сти образца, взаимодействует с углеродом с образованием окиси углерода, причем процесс этот протекает медленно. В составе газов, со-

Приведенные соображения подтверждаются анализами газа, выделенного из различных образцов в вакууме при 600—700° (табл. 1).

Таблица 1

Состав газа, извлеченного из металла

Образец	Состав газа, %				Примечание
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	Газность	
Сталь, 0,35% С	8,8	88,0	3,2	0,0	Образец плотный, полированный
То же	12,4	68,5	16,7	2,4	Образец с трещиной в центре
То же, за 20 мин. дегазации	12,3	43,4	23,4	20,9	Образец пористый
В конце дегазации	15,0	26,5	37,5	21,0	
Сталь нержавеющая, 18,5% Cr; 8% Ni	7,4	87,2	5,4	0,0	Образец плотный, полированный, после дегазации блестящий
То же	6,5	85,0	5,5	3,5	После дегазации темносиний
Чугун серый	11,0	78,0	11,0	0,0	Поверхность грубо обработана на наждаке

бранных коллекторным насосом, содержание окиси углерода может достигать в отдельных случаях до 30—40% от общего объема газа.

Какую роль играет способ изготовления образца, показывает следующий пример: нам долгое время не удавалось получать надежных результатов определения содержания водорода в различных образцах стали. Выделение газа при анализе этих образцов не прекращалось к концу первого часа. Количество собираемого газа медленно, но непрерывно увеличивалось, хотя установка не имела практически заметной поправки холостого опыта. Выяснилось, что сотрудник, изготавливавший образцы, полировал их поверхность мелом. Несмотря на то, что образцы перед анализом хорошо промывались эфиром, небольшие включения мела оставались на поверхности и, разлагаясь, окисляли металл. Загрязнение поверхности образцов может происходить и в тех случаях, когда поверхность ртути в стакане загрузочного устройства покрывается слоем окислов.

Для определения состава газа к установке был присоединен микроанализатор, изображенный на рис. 2.

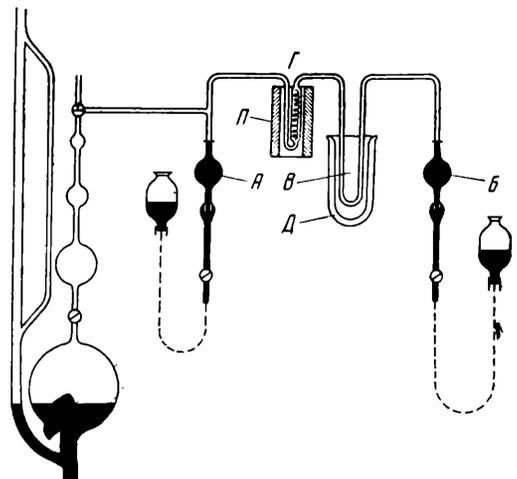


Рис. 2. Схема микроанализатора

После дегазации образца газ из шариков прибора перепускался в заранее откачанный анализатор известного объема (при постоянном уровне ртути в сосудах А и Б). Начальное давление газа в анализаторе

ре определялось расчетом. Давление по ходу анализа измерялось по разности уровней ртути в коллекторном насосе прибора.

После впуска газа в микроанализатор газ многократно перекачивался из коллектора сборного насоса в сосуд *Б* и обратно, и водяные пары замораживались в капилляре *В*, погруженном в сосуд *Д* с раствором уголекислоты и ацетона. Содержание воды определялось по разности давления газа до и после вымораживания.

Включалась печь *П*, и окисленная медная спираль в трубке *Г* нагревалась до 350°. Через трубку *Г* и капилляр *В* перекачивался газ. При этом водород и окись углерода окислялись до  $H_2O$  и  $CO_2$ , а водяные пары замораживались в капилляре *В*. После полного окисления этих газов трубка *Г* охлаждалась и по разности давления до и после сжигания определялось содержание водорода. Оставшийся в анализаторе уголекислый газ замораживался жидким азотом и опять по разности определялось общее содержание окиси и двуокиси углерода. При отборе проб жидкого металла из сталеплавильных печей содержание водорода в быстро закаленной стержневой пробе только тогда может характеризовать содержание водорода в жидком металле, когда содержание водорода в нем не превышает 8—10 мл на 100 г. Это было показано нами экспериментально ранее (см. цитированную работу) и подтверждено последними исследованиями Чипмана с сотр.<sup>2</sup>

Скорость охлаждения застывшего в пробнице металла и время, прошедшее с момента отбора пробы до анализа, определяют точность получаемых результатов. Проба цилиндрической формы, залитая в толстостенную изложницу и охлажденная на воздухе, теряет при охлаждении от 10 до 25% водорода. Содержание водорода в металле по высоте медленно охлажденной пробы неодинаково. В зависимости от начального содержания водорода в стали и тем-

пературы, при которой хранится проба до анализа, потери водорода при хранении составляют от 5 до 15%, а в отдельных случаях и до 25% за 24 часа. При хранении пробы в твердой уголекислоте в течение 48 час. изменений в содержании воздуха не было обнаружено.

Основное возражение, которое выдвигается против рассматриваемого способа определения водорода в стали, состоит в том, что при нагреве образца стали или чугуна в вакууме ниже температуры его плавления нельзя выделить весь водород, содержащийся в металле. Конечно, некоторое количество водорода остается в пробе указанных выше размеров после ее нагрева в течение 40—50 мин., так как скорость диффузии падает с понижением концентрации водорода в металле. Однако остающееся количество водорода невелико и не превышает точности его определения существующими в настоящее время методами. Как атомарно-растворенный водород, так и молекулярный водород, находящийся в порах металла, могут быть определены методом нагрева в вакууме при 600—700°.

Основная погрешность определения водорода этим методом обуславливается не тем, что часть водорода остается в металле, а частичным окислением выделенного водорода кислородом окислов, всегда имеющих на поверхности образцов. В составе газов, выделенных из стали в вакууме, количество водяных паров доходит до 10—12%. Часть образовавшейся влаги адсорбируется на стенках прибора и не определяется при измерении объема выделенного газа. Эта ошибка частично компенсируется разложением влаги, имеющейся всегда на поверхности образцов. Один и тот же образец ковальной углеродистой стали, содержащий 0,29% С и 0,45% Мп, после прекращения выделения водорода охлаждался в приборе в вакууме. Образец вынимался из установки и загружался вновь после ее дегазации. В промежутках между анализами образец хранился в эксикаторе в течение нескольких часов. Поверхность образца не обезжири-

<sup>2</sup> Д. Чипман и др. Джорнел оф метелс, № 2 (1950).

валась, так как из установки в эксикатор образец переносился магнитом. После четырехкратного повторения анализа получены следующие результаты:

0,6<sub>2</sub>; 0,1<sub>8</sub>; 0,2<sub>3</sub>; 0,1<sub>7</sub> мл/100 г.

В данном случае, очевидно, определялось количество газа, полученного при разложении влаги, адсорбированной на поверхности образца на воздухе.

Для сопоставления результатов, получаемых при анализе образцов одного и того же металла методом плавления при 1200—1300° и методом вакуумного нагрева, приводим в табл. 2 некоторые результаты параллельных определений.

Таблица 2

Состав стали	Найдено водорода, мл/100 г	
	методом нагрева при 600—700°	методом вакуум-плавления
0,20% С; 0,43% Mn; 0,24% Si	5,6; 5,4; 5,7	5,6; 5,9; 6,1
0,36% С; 0,54% Mn; 0,26% Si	4,2; 4,5; 4,4	4,9; 4,4; 4,7
Хромо-никелевая сталь с невысоким содержанием Cr и Ni	3,5; 3,1; 3,4	3,2; 3,7; 4,0
18,0% Cr; 10,4% Ni; 0,70% Ti	4,9; 5,0; 5,2; 4,8	4,1; 5,0; 4,6; 4,4

Для того чтобы проверить полноту выделения водорода при анализе образцов различных сталей методом нагрева в вакууме при 600—700°, было взято 10 образцов после испытания их механических свойств.

Образцы определенных размеров, весом от 7,5 до 8,0 г предварительно анализировались в приборе для определения водорода при 600—700°. Водород прекращал выделяться к концу первого часа дегазации. После охлаждения пробы переносились

в прибор для определения газов методом плавления<sup>3</sup>, где определялось остаточное содержание водорода в металле.

После каждого определения измерялась поправка холостого опыта за время анализа (20 мин.).

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание водорода в пробах стали после дегазации в высоком вакууме при 650°

Марка стали	Найдено водорода методом нагрева при 650°	Выделилось водорода при анализе остатка		Содержание водорода в холостой пробе	
		мл	г/100 г	мл	г/100 г
18X14A	0,55	0,04	0,25	0,02	0,25
12X14A	0,65	0,03	0,4	0,00	0,0
30X14A	0,5	0,02	0,25	0,00	0,0
18X14A	0,9	0,02	0,0	0,02	0,25
Ст. 30	1,05	0,04	0,35	0,01	0,1
38XМЮА	0,4	0,06	0,5	0,02	0,25
Ст. 30	0,6	0,05	0,25	0,03	0,35
25XМ	0,6	0,01	0,1	0,00	0,0
30X14A	0,7	0,02	0,1	0,01	0,1
18X14A	0,8	0,05	0,35	0,02	0,25

Как видно из приведенных данных, после нагрева образца стали в вакууме при 600—700° в металле остается незначительное количество водорода, несколько превышающее величину холостой поправки установки для определения содержания водорода в стали методом плавления. Даже при самой тщательной дегазации системы нет уверенности в том, что поправка холостого метода остается постоянной и не увеличивается во время анализов образцов за счет выброса металла. Поэтому можно считать, что при 600—700° водород полностью выделяется из стали в глубоком вакууме ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.).

<sup>3</sup> Графитовый тигель, помещенный в кварцевом сосуде, нагревался токами высокой частоты. Точность измерения объема газов в микроанализаторе 0,01 мл. Температура дегазации тигля 2000—2100°, рабочая температура 1200—1300°.

### Выводы

1. Метод определения водорода в стали, основанный на нагреве образца в высоком вакууме при 600—700°, позволяет получать результаты, достаточно точно характеризующие общее содержание водорода в образце.

2. Грубые ошибки при определении содержания водорода в стали этим методом могут быть вызваны неправильным методом отбора и подготовки проб для анализов, недостаточной дегазацией установки

или недостаточной ее герметичностью.

3. Выделение газов из образцов диаметром 10—12 мм, нагретых в вакууме до 600—700°, заканчивается к концу первого часа дегазации; для образцов аустенитных сталей — к концу второго часа. При тщательной подготовке пробы к анализу содержание водорода и водяных паров в составе газов, выделенных из металла, не ниже 95%.

4. Метод нагрева образца стали в вакууме и метод плавления дают хорошо совпадающие результаты.

М. С. КОВТУН

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АЗОТА В СТАЛИ

(Днепропетровский металлургический институт имени И. В. Сталина)

Обычно определяют связанный азот в стали путем растворения пробы металла в серной или соляной кислотах. При этом нитридная фаза переходит в раствор, образуя аммонийные соли соответствующей кислоты. Затем аммиак выделяют щелочью, поглощают его кислотой, избыток которой оттитровывают ед-

при отгонке аммиака. Для устранения этого ряд исследователей<sup>2</sup> использует дефлегматор и трубку холодильника из чистого олова или кварца.

Мы попытались выяснить возможность повышения точности метода путем уменьшения объема дестиллята при отгонке аммиака. Со-

Результаты определения азота в различных материалах

Количество дестиллята мл	Найдено азота (мг) при содержании его:			Найдено азота, %		
	0,10 мг	0,50 мг	1,00 мг	сталь рельсовая бессемеровская южная № 846	чугун перелдальный № 63	чугун литейно-консовый № 176
150	0,11	0,55	1,06	0,0162	0,0144	0,0084
100	0,10	0,52	0,98	0,0160	0,0140	0,0080
60	0,10	0,51	0,99	0,0158	0,0140	0,0079

ким натром в присутствии смешанного индикатора метил красного и метилен синего<sup>1</sup>. Основным источником ошибок при этом определении является выщелачивание стекла

<sup>1</sup> М. С. Ковтун, Заводская лаборатория, VI, 2 (1937).

гласно общепринятому методу растворения<sup>3</sup>, рекомендуется вести де-

<sup>2</sup> А. Н. Морозов, Водород и азот в стали, Металлургиздат (1950).

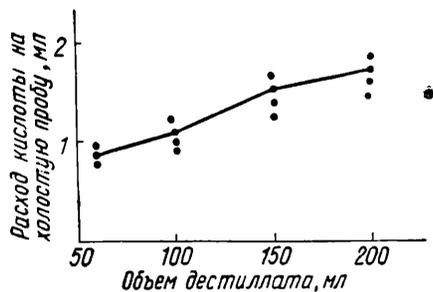
<sup>3</sup> А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов, Металлургиздат (1949).

стилляцию 2,5—3 час.; разложение аммонийной соли при этом достигается при отгонке 170—200 мл дестиллята. Такой большой объем в значительной степени снижает точность метода и создает значительные затруднения для применения колориметрического метода определения азота.

Нами были поставлены опыты по определению азота в различных материалах (см. таблицу). Анализ проводился по общепринятой методике, но с отгонкой различных количеств дестиллята: 150, 100 и 60 мл. При этом холостая проба изменялась в зависимости от количества отогнанного дестиллята следующим образом: при 200 мл расходовалось 1,8—2,0 мл 0,01-н. раствора серной кислоты; при 150 мл—1,4—1,8 мл; при 100 мл—1,0—1,2 мл; при 60 мл—0,7—0,9 мл. Эта зависимость представлена на рисунке.

Полнота отгонки аммиака достигается уже при получении 60 мл

дестиллята. Дальнейшее увеличение его объема не приводит к увеличению количества аммиака, но сопровождается увеличением расхода кислоты на холостую пробу.



Расход кислоты на холостую пробу в зависимости от количества отогнанного дестиллята

Таким образом, уменьшение количества дестиллята при отгонке аммиака не только сокращает длительность анализа в два-три раза, но и способствует повышению точности анализа.

М. М. ШАПИРО

## УСКОРЕННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ШХ15

(Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии)

Анализ неметаллических включений имеет исключительную важность для определения качества металлов.

Мы поставили перед собой задачу не только улучшить, но и ускорить все три этапа анализа неметаллических включений — электролитического растворения образца исследуемой стали, разрушения карбидов и собственно анализа осадка (определение природы и характера неметаллических включений и количественный анализ по составляющим).

### Электролитическое растворение стали ШХ15

С целью ускорения процесса электролитического растворения мы поставили опыты по изучению возможности проведения электролиза при увеличении плотности тока в 10 раз.

Большая плотность тока применяется в лаборатории ЦНИИЧМ и в ЦНИИТМАШ Е. Е. Чебурковой [1] и Н. А. Савериной [2] для анодного растворения нержавеющей стали, которую можно растворить только при этих условиях. Однако влияние такого интенсивного электролиза на неметаллические включения было изучено недостаточно. Авторы применяли кислые электролиты, в которых неметаллические включения частично растворяются. Применяя большую плотность тока к образцам стали ШХ15, мы исследовали влияние измененного процесса электролиза на неметаллические включения. Чем выше плотность тока, тем выше температура анода и тем больше неметаллические включения подвергаются разрушению. О том, как изменяется рН электролита при повышенной плотности тока, до настоящего времени данных не имеется.

Для исследования были взяты круглые образцы стали ШХ15 длиной 150 мм и диаметром 15 мм,

плотность тока была задана 0,25 а/см<sup>2</sup> вместо обычно применяемой 0,025 а/см<sup>2</sup>.

Условия проведения электролиза с еще большей плотностью тока нами не исследовались, так как для анализа стали ШХ15 это практического значения не имеет; осадок после электролиза следует обработать медноаммонийной хлористой солью и оставить до следующего дня, поэтому дальнейшее ускорение электролиза пока что нецелесообразно.

Так как коллодиевый мешочек является не только сосудом для собирания неметаллических включений, но и изолирующей мембраной для отделения катодного пространства от анодного, мы считали особенно важным исследовать электролит в коллодиевом мешочке возле анода. Для этого мы применили коллодиевые мешочки, прикрепленные не к образцу, а к стеклянному кольцу, получив, таким образом, возможность контролировать температуру и рН анолита в процессе всего электролиза.

При использовании электролита обычного состава и количества (по Фитереру-Леве), даже при энергичном охлаждении температура у анода повышалась до 70°, что является совершенно недопустимым, и в электролите образовалось большое количество основных солей железа.

Ряд других электролитов также не дал положительных результатов.

При увеличении количества обычного электролита до 4 л на один образец, вместо применяемых 2 л, основные соли не образовались и процесс электролиза протекал спокойно.

Охлаждение электролита производилось следующим образом: ванна плотно обкладывалась льдом; затем в электролит бросали куски льда так, чтобы они располагались вокруг коллодиевого мешочка. При

таким способом охлаждения электролиз с небольшой плотностью тока протекает при температуре  $+1, +2^{\circ}$ . При увеличенной плотности тока достигали минимальной температуры  $22^{\circ}$ . Так как пополнение раствора льдом происходило не автоматически, температура в коллодиевом мешочке колебалась от  $22$  до  $40-45^{\circ}$ .

Проведенными опытами установлено, что повышение температуры не связано с продолжительностью электролиза. Данные представлены в табл. 1, из которой видно, что количество растворенного металла пропорционально времени растворения. За 4 час. растворяется  $43,5$  г, что соответствует количеству, ранее растворявшемуся за 48 час. электролиза.

Результаты измерения рН электролита представлены в табл. 2.

Таблица 1

Электролиз при повышенной плотности тока  $0,25$  а/см<sup>2</sup> (электролит —  $3\% \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1\% \text{NaCl} + 0,5\% \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ;  $4$  л на образцу)

Продолжительность электролиза	Количество растворенного металла, г	Температура, $^{\circ}\text{C}$			
		катода		анода	
		от	до	от	до
1 час 30 мин.	17,30	28	40	30	40
1 час 45 мин.	19	35	45	45	50
1 час 50 мин.	19,9	—	35	—	35
2 час.	22,00	20	35	30	35
2 час. 30 мин.	32,5	20	35	—	—
2 час. 30 мин.	32,5	30	35	30	40
4 час.	48,5	22	30	22	32

Как видно из этих данных, электролит у катода в некоторых случаях настолько энергично обогащается гидроксильными ионами, что становится щелочным. В то же время на аноде рН неизменно колеблется в одних и тех же пределах. Это объясняется тем, что входящая в состав электролита виннокислая соль служит буфером и поддерживает постоянную кислотность у анода, независимо от интенсивности электролиза.

Таблица 2

Изменение кислотности при электролизе с повышенной плотностью тока

Продолжительность электролиза	рН на катоде	рН на аноде
4 час.	4,7	3,3
1 час 30 мин.	8,2	3,4
1 час 30 мин.	8,5	3,8
2 час.	9,2	3,3
4 час.	12,5	3,7

Такой процесс электролиза не влияет на сохранность металлических включений. Это подтверждается микроскопическими исследованиями и совпадением данных количественного анализа неметаллических включений, выделанных обычным и ускоренным методом. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительная таблица количества неметаллических включений, полученных двумя методами

№ п/п.	Найдено неметаллических включений, %	
	обычный метод	ускоренный метод
1	0,0149	0,0144
2	0,0079	0,0080
3	0,0095	0,0092
4	0,0033	0,0035

Таким образом установлена возможность растворять образцы для анализа неметаллических включений вместо 48 час. только 4 час., при условии наличия соответствующего источника постоянного тока.

### Разрушение карбидов

Нами ранее уже был разработан медноаммонийный метод, который позволяет ускорить процесс разрушения карбидов [3]. В настоящей работе мы поставили целью ускорить также и вторую, кислотно-окислительную часть обработки — окисление (перманганатом калия и 10%-ной азотной кислотой с после-

дующим разрушением двуокиси марганца пергидролем).

Для получения свободного от загрязнений осадка неметаллических включений кислотно-окислительная обработка до настоящего времени проводилась продолжительное время — по одному разу в день. Это связано с необходимостью отмывать осадок от раствора, так как получающийся после обработки избыток перекиси водорода мешает дальнейшему окислению карбидов перманганатом. Отмывание ведут путем отстаивания осадка в течение суток и сливания сифоном жидкости над ним.

Мы поставили целью установить условия, при которых можно проводить несколько кислотно-окислительных обработок в день, не увеличивая кислотность раствора.

Отмывание раствора от осадка центрифугированием не дало положительных результатов; в центрифугате остается довольно большое количество неметаллических включений, в основном глинозема (табл. 4)

Таблица 4

Анализ неметаллических включений при центрифугировании

№ образца	Основной осадок		Осадок на центрифугате		Ошибка %
	г	%	г	%	
103	0,0040	0,0117	0,0009	0,0027	22,5
6/н	0,0046	0,0170	0,0004	0,0014	2,5
5	0,0040	0,0080	0,0002	0,0004	5,75
7	0,0047	0,0090	0,0012	0,0002	27,6

Кислотно-окислительную обработку осадка можно значительно ускорить, разлагая имеющийся в растворе пергидроль нагреванием при 70—80°\*. Разрушение карбидов идет при этом более интенсивно. Таким образом эта операция ускоряется не менее чем в 3—4 раза; в течение дня можно проводить обработку 3 раза. Большее количество обработок проводить не следует, так как получается слишком концентриро-

ванный раствор и емкости стакана нехватает для разбавления.

### Анализ неметаллических включений

Для определения природы и характера неметаллических включений обычно отбирают отдельные зерна под микроскопом, что является очень кропотливой и длительной операцией.

Нами разработан следующий метод, ускоряющий весь процесс определения природы и исследования под микроскопом неметаллических включений.

Весь осадок рассматривают под микроскопом, затем обрабатывают кислотой. Кислоту и ее концентрацию выбирают соответственно растворимости предполагаемых включений [4]. Так, магнетит и файялит растворяют в соляной кислоте при нагревании, нитрид циркония в серной кислоте и т. д. Обработку кислотой производят на часовом стекле. Раствор отсасывают пипеткой и открывают микрореакциями входящие в него элементы. Отмытый от раствора осадок рассматривают под микроскопом. Затем осадок переносят в маленький платиновый тигель и обрабатывают плаваковой и серной кислотой. Выпаривают только до густых белых паров, не доводя до сухого осадка, растворяя таким образом силикатные включения. Все содержимое платинового тигля переносят на часовое стекло, дают осадку осесть и отсасывают пипеткой сернокислый раствор для открытия входящих в него элементов, а осадок снова рассматривают под микроскопом. Не растворившийся в кислотах осадок, состоящий из шпинелей, глинозема и других устойчивых оксидов, сплавляют с бисульфатом калия или содой, выщелачивают и открывают элементы, входящие в эту фракцию.

Такое исследование можно сделать за 2 часа. Предложенный метод не заменяет специального петрографического исследования.

### Выводы

1. На основании проведенного исследования доказана возможность увеличить плотность тока при элект-

\* Повышение температуры при этой обработке не имеет того значения, как при прохождении тока.

тролитическом растворении образца стали ШХ15 не менее чем в 10 раз, вследствие чего за 4 часа растворяется 40—43 г стали. Для осуществления электролиза с большой плотностью тока необходимо увеличить количество электролита до 4 л на образец. Электролитическую ванну, в особенности у анода в колодевом мешочке, следует охлаждать до 35°.

2. Для более быстрого разрушения карбида после медно-аммонийной обработки предложен способ,

позволяющий проводить кислотно-окислительную обработку 3 раза в день, не повышая кислотности среды.

3. Исследование под микроскопом с целью установления природы и растворимости неметаллических включений можно ускорить, не отбирая отдельные зерна под микроскопом.

Таким образом значительно ускорен весь анализ неметаллических включений в стали ШХ15.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Чебуркова, Заводская лаборатория, XV, 3 (1949).
2. Н. А. Саверина, Физико-химические методы исследования металлов, ЦНИИТМАШ, 3, Машгиз, стр. 168—181 (1950).
3. М. М. Шапиро и О. Д. Ларина, Заводская лаборатория, XVI, 6 (1951).
4. М. М. Шапиро и Р. Е. Грабаровская, Заводская лаборатория, XV, 3 (1949).

Ф. М. ШЕМЯКИН и И. П. ХАРЛАМОВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В СПЛАВАХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение молибдена в высоколегированных сплавах затрудняется присутствием в них ванадия, титана и вольфрама. Почти все известные в литературе методы определения молибдена в сплавах предусматривают предварительное отделение его от других металлов.

Хроматографическое отделение молибдена от больших количеств железа было впервые осуществлено Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филипповой [1]. Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко [2] исследовали влияние кислотности среды на адсорбцию молибдена и железа на сульфогле; было найдено, что при высокой кислотности (1,5-н. по соляной кислоте) исходного раствора наблюдается большое различие в адсорбции этих элементов. На основании этих данных авторы предложили метод определения молибдена в ферромolibдене. Попытка использовать для этих целей другой адсорбент — вофатит Р, оказалась не столь эффективной. По-

мимо высокой набухаемости в растворах щелочей, вофатит Р, по данным указанных авторов, обладает обменной емкостью на 25% меньшей, чем сульфуголь. Очевидно, авторы имели в виду поглощательную способность этих адсорбентов по отношению к молибдену. В то же время [3] вофатит Р имеет значительно большую общую обменную емкость (2,5 мг-экв/г), чем сульфуголь (1,6 мг-экв/г). Это несоответствие, свидетельствующее о повышенной емкости сульфогля по отношению к молибдену, представляет большой интерес.

Мы исходим из предположения, что основным во всяком ионообменном процессе является его химизм и что адсорбируемость ионов соответствующих элементов определяется их местом в периодической системе Д. И. Менделеева.

Сходство химических свойств элементов, обусловленное заполнением электронами более глубоких орбит,

позволяет группировать их в семейства.

Таковы по акад. А. Е. Ферсману семейства: железа — Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; молибдена — Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd; рения — Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.

Сходство элементов каждого семейства обуславливается близостью величин ионных и атомных радиусов.

лученные на окиси алюминия, будут изложены в отдельном сообщении.

Все опыты проводились в динамических условиях, так как они дают возможность использовать для достижения разделения ионов ряд таких факторов, как скорость фильтрования раствора через колонку, возможность изменять диаметр и длину колонки и т. д. Процесс сорб-

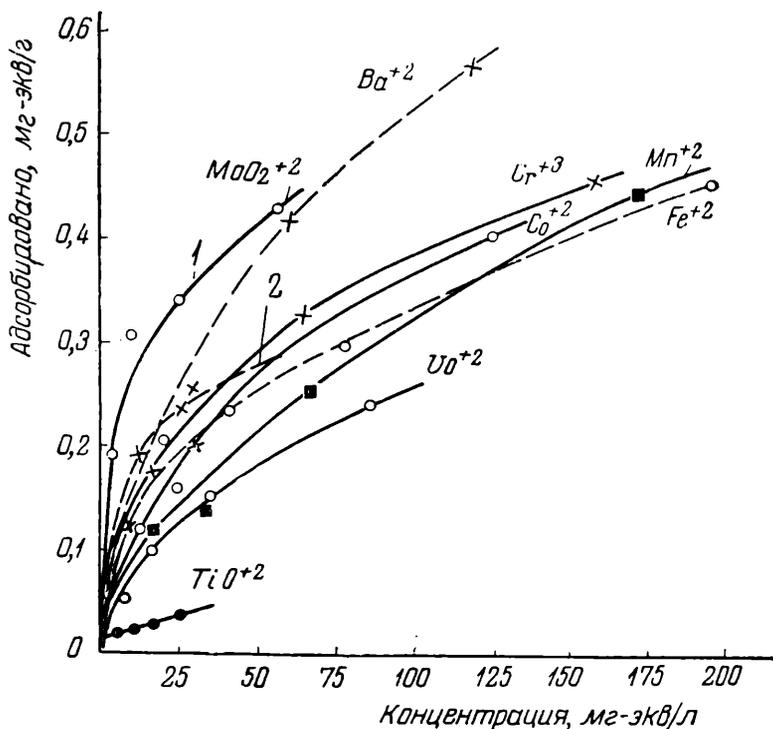


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов на сульфоугле при 18—20° (количество сорбента — 20 г, скорость фильтрования 4 мл/мин, кислотность растворов 0,2-н. по HCl, диаметр колонки 16 мм, размер зерен сульфоугля 0,5—1,0 мм). Кривая 2 — изотерма сорбции молибдена на NH<sub>4</sub>-сульфоугле; остальные кривые — сорбция на H-сульфоугле

Следовало ожидать, что это сходство даст возможность хроматографически разделить элементы, принадлежащие к различным семействам, т. е. осуществить ряд разделений, наиболее трудных в аналитическом отношении, например: ванадий — молибден, рений — молибден, ниобий — вольфрам, а также позволит осуществить отделение молибдена от других компонентов черных сплавов — титана, хрома, железа, марганца, кобальта и никеля.

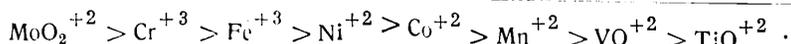
В качестве адсорбентов нами использовались сульфоуголь, катионообменные смолы СБС, СБСР, МСФ и окись алюминия. Результаты, по-

лученные в бюретках емкостью 100 мл или в трубках диаметром 1,6—1,8 см, длиной 60—80 см.

Для удаления посторонних катионов и перевода в форму Н-катионита адсорбент промывался соляной кислотой (1:4), пропускаемой со скоростью 5—6 мл/мин.

Из синтетических ионообменных смол удаление железа достигалось сравнительно легко; от сульфоугля полностью отмыть железо не удалось. Зольность сульфоугля, обработанного большим количеством соляной кислоты (2 л), понизилась с 3,4 до 2,14%, причем содержание окиси железа уменьшилось с 1,64 до 0,8%.

Изотермы адсорбции молибдена и элементов семейства железа в динамических условиях на сульфоугле и катионообменной смоле СБС показаны на рис. 1. По величине адсорбции на сульфоугле изученные нами катионы можно расположить в следующий ряд:



Адсорбция ионов возрастает с увеличением атомного веса и валентности. Из рис. 1 видно, что адсорбция молибдена на сульфоугле сильно отличается от адсорбции элементов семейства железа, которые, напротив, проявляют весьма малое различие в адсорбируемости.

Для катионообменной смолы СБС (активная группа  $\text{SO}_3\text{H}^-$ ) в тех же условиях был найден несколько иной ряд (рис. 2):



Можно полагать, что содержащиеся в сульфоугле неорганические вещества, удаляемые лишь частично при промывании кислотой, сообщают этому адсорбенту высоко развитую крупнопористую поверхность, легко доступную для ионов любого размера. Вследствие этого наблюдаемые на сульфоугле различия в адсорбируемости ионов находятся в соответствии с существующими теоретическими положениями<sup>1</sup>. Высокую адсорбцию молибдена на сульфоугле по сравнению с элементами семейства железа следует объяснить его положением в периодической системе элементов, т. е. принадлежностью к другому семейству, и большим весом его частицы ( $\text{MoO}_2^{+2}$ ). Наличие ультрапористости в искусственных катионообменных смолах приводит «к отсеиванию» крупных ионов молибдена.

Адсорбция молибдена на смоле СБС, содержащей следы железа, очень мала (кривая 1, рис. 2). На смоле СБС другой партии, содержа-

щей 0,12% окиси железа, адсорбция молибдена оказалась большей (кривая 2, рис. 2), и на смоле МСФ (активные группы  $\text{SO}_3\text{H}^-$  и  $\text{OH}^-$ ), содержащей 0,27% окиси железа, она оказалась еще большей (кривая 3, рис. 2). Очевидно железо, входящее в катиониты в процессе их изготов-

ления, делает их поверхность более крупнопористой и поэтому более доступной для крупных ионов.

В этой связи необходимо отметить, что катионит [1], изготовленный по прописи А. С. Смирнова из фенола, сульфита натрия и формальдегида, лучше адсорбирует молибден, чем железо. Вофатит Р, изготовляемый из фенола, серной кислоты и формальдегида, адсорбирует молибден значительно хуже.

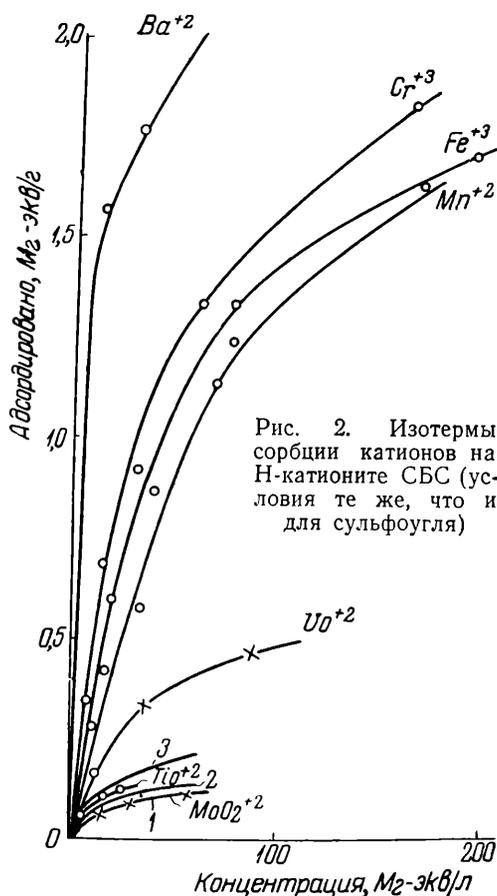


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов на Н-катионите СБС (условия те же, что и для сульфоугля)

<sup>1</sup> См. изотермы адсорбции бария на рис. 1 и 2.

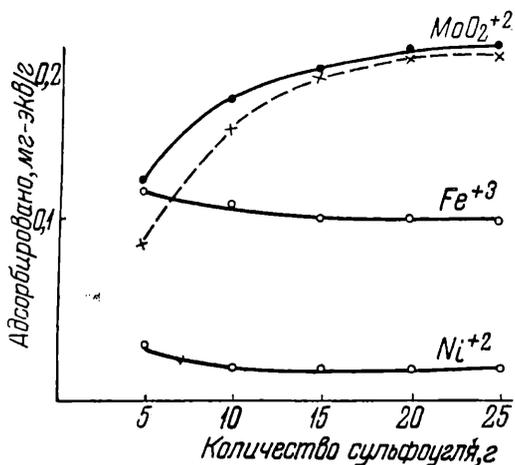


Рис. 3. Зависимость обменной емкости сульфоугля от его количества в колонке; раствор содержал 18,4 мг-экв/л Mo; 39,1 мг-экв/л Fe; 29,6 мг-экв/л Ni; кислотность 1,4-н. по HCl

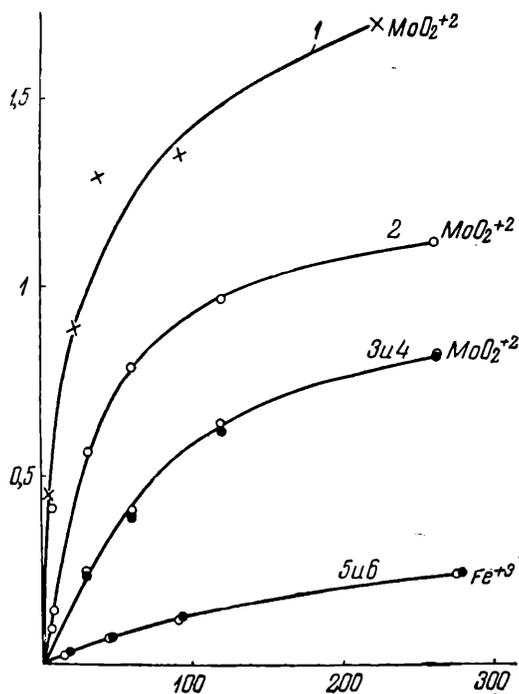


Рис. 4. Изотермы сорбции молибдена и железа на сульфоугле при их совместном присутствии:

1 — молибдена на 20 г сульфоугля при кислотности 0,2-н. по HCl; 2 — молибдена на 10 г сульфоугля при той же кислотности; 3 и 5 — молибдена и железа на 10 г сульфоугля и кислотности 1,4-н. по HCl; 4 и 6 — молибдена и железа при совместном присутствии, в тех же условиях

Низкую адсорбцию титана на сульфоугле и смоле СБС можно объяснить склонностью его соединений образовывать, подобно цирконии, коллоидные растворы. Об-

менная емкость сульфоугля по отношению к молибдену зависит от количества адсорбента в колонке (рис. 3 и рис. 4, кривые 1 и 2), достигая максимума при 20—25 г.

Адсорбция железа и никеля, напротив, не зависит от количества адсорбента в колонке.

Нами были получены изотермы адсорбции молибдена и железа на сульфоугле при их совместном присутствии в растворе (рис. 4). Полное совпадение индивидуальных изотерм адсорбции молибдена и железа с изотермами при их совместном присутствии в растворе свидетельствует о независимости их адсорбции при этих условиях. Именно этот факт открывает возможность хроматографического отделения молибдена на сульфоугле от других компонентов ряда черных сплавов, а именно: железа, хрома, марганца, никеля, кобальта и титана.

#### Определение молибдена в сплавах

Было показано [4], что скорости продвижения компонентов вдоль колонки обратно пропорциональны их относительной адсорбируемости. При пропускании через колонку сульфоугля раствора, содержащего молибден и элементы семейства железа, скорость продвижения компонентов вдоль колонки будет различной: молибден будет двигаться значительно медленнее, чем остальные компоненты. На колонке соответствующего размера можно задержать полностью весь молибден, находящийся в смеси, причем будет адсорбироваться также некоторое количество и других ионов.

Амфотерные свойства молибдена позволяют количественно извлечь его из катионита, неамфотерные же ионы — титан, хром, марганец, железо, кобальт и никель, останутся в материале. При содержании 20—30 мг молибдена в навеске сплава, концентрация его в растворе объемом 100 мл будет составлять 12,5—18,5 мг-экв/л. Из рис. 3 видно, что на колонке диам. 16 мм, содержащей 25 г сульфоугля, при кислотности раствора 1,4-н. по соляной кислоте, скорости фильтрации

4 мг/мин, адсорбируется 0,19 мг-экв/г молибдена, т. е. 76 мг. При этих условиях можно вполне надежно извлекать 20—30 мг молибдена из смеси, содержащей другие катионы.

Для полного извлечения 30 мг молибдена из колонки указанных размеров достаточно 150 мл 5%-ного раствора аммиака или 3%-ного едкого натра и 150 мл воды. В полученном растворе молибден удобнее всего определять объемным методом, после окисления органических веществ перманганатом и последующего восстановления молибдена металлическим цинком или амальгамой цинка.

Выбранная нами схема хроматографического отделения молибдена от элементов семейства железа была испытана на различных образцах углеродистых сталей, а также на металлическом никеле и кобальте. После растворения навески металлов вводилось заданное количество молибдена.

Результаты опытов представлены в таблице.

*Хроматографическое определение молибдена в сплавах с использованием сульфогля*

Сплав	Навеска г	Введено молибдена %	Получено молибдена после разделения %
Сталь, с. о. № 123	1	1,42	1,37
	1	2,13	2,21
	1	2,84	2,90
	1	3,55	3,59
Сталь, с. о. № 7-б	0,5	4,26	4,17
	0,5	4,97	4,89
	0,5	5,68	5,76
	0,5	6,39	6,37
Никель марки Н-3	1	2,13	2,18
	1	3,55	3,51
	0,5	4,97	4,98
	0,5	6,39	6,42
Кобальт марки К-3	1	2,13	2,15
	1	3,55	3,57
	0,5	4,97	4,93
	0,5	6,39	6,41

Предлагаемая методика применима и к сплавам, содержащим вольфрам. Количество молибдена, увлекаемое осадком вольфрамовой кислоты, при соблюдении рекомендуемой нами прописи, составляет всего 0,04—0,06% при содержании 3—5% молибдена и 3—5% вольфрама в сплаве.

#### Ход анализа

Навеску сплава, соответствующую содержанию 15—25 мг молибдена, растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3:1), раствор упаривают до пастообразного состояния. Добавив к остатку 8 мл соляной кислоты (1,19) и 50 мл воды, умеренно нагревают смесь в течение 30 мин.

Если сплав содержит вольфрам, то выделившуюся вольфрамовую кислоту отфильтровывают и осадок промывают 70—80 мл соляной кислоты (15 мл соляной кислоты пл. 1,19 и 85 мл воды).

Полученный раствор пропускают через колонку диаметром 16 мм, содержащую 25 г сульфогля, со скоростью 4 мл/мин.

Колонку промывают водой с той же скоростью до нейтральной реакции стекающего раствора (по конго красному). Фильтрат и промывные воды отбрасывают, затем пропускают через колонку со скоростью 4—5 мл/мин последовательно 150 мл 5%-ного раствора аммиака и 150 мл воды. Фильтрат нейтрализуют серной кислотой и добавляют 10 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в избыток.

К полученному раствору приливают по каплям 3%-ный раствор перманганата калия до получения не исчезающего малинового окрашивания. Жидкость упаривают до объема 100 мл, охлаждают, восстанавливают молибден, после чего титруют его 0,05-н. раствором перманганата в атмосфере углекислоты.

После окончания анализа через колонку следует пропустить 250 мл соляной кислоты (1:4) со скоростью 6—7 мл/мин и промыть водой до нейтральной реакции (по конго) выходящего фильтрата.

При длительной эксплуатации сульфогля постепенно измельчается и возрастает сопротивление колонки. По мере надобности адсорбент следует извлекать из колонки, пыль удалять декантацией, а убыль пополнять свежим сульфоглем.

Хроматографический метод определения молибдена был испытан на производственных образцах ряда сплавов на железной, никелевой, хромовой и кобальтовой основах. Метод дает хорошие результаты, прост и удобен в выполнении, экономит реактивы и рабочее время и может быть внедрен в любой аналитической лаборатории.

### Выводы

1. Изучена адсорбция молибдена и элементов семейства железа в динамических условиях на сульфоугле и катионообменной смоле СБС. Найдено, что сульфуголь обладает значительно большей адсорбционной емкостью по отношению к молибдену, чем другие изученные адсорбенты.

2. Получены изотермы адсорбции молибдена и железа в динамических условиях при их совместном присутствии в растворе. Показана независимость адсорбции молибдена и железа на сульфуголе из сильно кислого раствора.

3. Разработан хроматографический метод определения молибдена в сплавах на железной, никелевой, кобальтовой и хромовой основах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филиппова, Заводская лаборатория, **XIII**, 539 (1947); **XIV**, 159 (1948).
2. Ю. И. Усатенко и О. В. Даценко, Заводская лаборатория, **XV**, 779 (1949).
3. Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева, Успехи химии, **19**, в. 2, 220 (1950).
4. О. М. Тодес, Журнал прикладной химии, **18**, № 11—12, 591 (1945).
5. Ф. М. Шемякин, И. П. Харламов и Э. С. Мицеловский, Заводская лаборатория, **XVI**, 1124 (1950).

*И. П. ХАРЛАМОВ и Д. В. РОМАНОВ*

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ БЕРИЛЛИЙ-АЛЮМИНИЙ И БЕРИЛЛИЙ-МЕДЬ

### Разделение бериллия и алюминия

Для достаточно точного определения бериллия и алюминия необходимо их полное разделение, что, однако, затруднительно вследствие близости их химических свойств. Известные до сих пор способы такого разделения<sup>1</sup> очень сложны, трудоемки и часто связаны с применением редких или дорогих реактивов.

Хроматографический метод М. С. Цвета позволяет осуществить это разделение чрезвычайно просто. Сущность метода заключается в фильтровании слабокислого раствора, содержащего бериллий и алюминий, через колонку с катионообменной смолой, которая количественно сорбирует оба компонента. При промывании колонки раствором

углекислого аммония бериллий, образуя комплексный<sup>2</sup> анион  $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{-2}$ , уходит в фильтрат, а алюминий остается и извлекается затем соляной кислотой. Последующее определение элементов может быть проведено любым известным методом.

Полнота разделения бериллия и алюминия с применением катионообменных смол в сильной степени зависит от концентрации комплексобразователя и скорости фильтрования жидкости.

В качестве колонок нами применялись бюретки емкостью 100 мл или стеклянные трубки диаметром 16—18 мм, на дно которых помещался небольшой плотный слой стеклянной ваты. Катионообменная смола СБС в количестве 35 г (размер зерна 0,3—0,5 мм) помещалась предварительно на 6—8 час. в воду для набухания и затем переносилась в колонку в виде суспензии.

<sup>1</sup> О. Н. Морозова, Химия редких металлов, ГОНТИ НКТП (1939).

В. Иост, Г. Рессел и К. Гарнер, Редкие элементы и их соединения, ИИЛ, Москва (1949).

<sup>2</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат (1951).

Для удаления посторонних ионов и перевода смолы в форму Н-катионита через колонку пропускалось 300 мл соляной кислоты со скоростью 4—5 мл/мин и затем некоторое количество воды до нейтральной реакции по конго красному. После этого катионит переводился в  $\text{NH}_4$ -форму путем промывания колонки 15%-ным раствором хлористого аммония до тех пор, пока выходящий фильтрат не будет нейтральным по метилоранжу.

Избыток хлористого аммония отмывался дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате.

#### Ход анализа

Через подготовленную колонку пропускают со скоростью 5—6 мл/мин раствор, содержащий не более 40 мг алюминия и бериллия. Перед фильтрованием жидкость была нейтрализована аммиаком до появления исчезающей мути, растворенной затем прибавлением по каплям разбавленной соляной кислоты (1:2); при этом рН раствора должен быть равным 3,5—4,0. После пропускания раствора колонку промывают 100 мл воды для удаления равновесного раствора, затем 150—175 мл свежеприготовленного 5%-ного раствора углекислого аммония со скоростью 2—2,5 мл/мин.

Фильтрат, содержащий весь бериллий в виде комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$  собирают в стакан емкостью 300—400 мл и к нему осторожно добавляют 50 мл соляной кислоты (1,19). После этого жидкость кипятят для удаления углекислоты и упаривают до объема 125—150 мл. После охлаждения бериллий осаждают аммиаком в присутствии индикатора метилкрасного. Следует избегать избытка аммиака и добавлять его по каплям до слабого запаха. Раствор с осадком нагревают до 70—80°, осадок отфильтровывают на плотный фильтр, промывают 4—5 раз геплым 0,5%-ным раствором аммиака, фильтр высушивают, сжигают и прокаливают при 1000—1100°.

Содержание бериллия вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Be} = \frac{a \cdot 0,3605 \cdot 100}{b}$$

Здесь  $a$  — вес  $\text{BeO}$ , г;  $b$  — навеска, г; 0,3605 — коэффициент пересчета  $\text{BeO}$  на бериллий.

После отделения бериллия от алюминия, последний извлекают из колонки 150 мл соляной кислоты (1:2), пропускаемая ее со скоростью 3—5 мл/мин. В фильтрате алюминий осаждают аммиаком в присутствии хлористого аммония, отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают в виде окиси алюминия.

Для проверки метода нами были проведены опыты на растворах, содержащих бериллий и алюминий, после выделения из них других катионов; результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Разделение бериллия и алюминия хроматографическим методом

Содержание %		Найдено хроматографическим методом, %	
Be	Al	Be	Al
1,40	1,96	1,36; 1,45; 1,39; 1,44; 1,48; 1,39	2,02; 1,91; 2,01; 1,93; 1,89; 2,04
0,80	3,92	0,76; 0,79; 0,89; 0,83	3,89; 3,92; 3,92; 3,86
2,70	4,04	2,86; 2,74; 2,71; 2,65; 2,74; 2,70; 2,65; 2,67	4,05; 3,96; 4,02; 4,10; 4,02; 3,99; 4,05; 4,12
1,35	2,02	1,32; 1,33; 1,41; 1,39; 1,37; 1,30; 1,33; 1,35	2,04; 2,09; 1,98; 2,04; 1,99; 2,09; 1,99; 2,03

Как видно из приведенных данных, результаты хроматографического разделения бериллия и алюминия получаются вполне удовлетворительные.

Полнота разделения бериллия и алюминия во многом зависит от качества углекислого аммония, поэтому следует всегда работать со свежеприготовленным раствором.

#### Разделение бериллия и меди

Способность бериллия образовывать с углекислым аммонием комплексное соединение была использована нами также для его отделения от меди при анализе бериллиевых бронз. Сущность метода заключается в том, что при добавлении к раствору, содержащему медь и бериллий, избытка углекислого аммония оба компонента образуют растворимые

мые комплексные соединения. Однако медь будет входить в состав катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ , а бериллий в состав аниона  $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{-2}$ . При пропускании полученного раствора через колонку с катионообменной смолой СБС, медь будет адсорбироваться, а бериллий проходить в фильтрат.

В состав бериллиевых бронз кроме вышеуказанных компонентов входит 0,2—0,5% никеля и в качестве примесей не более 0,15% алюминия и не более 0,15% железа.

Никель в этих условиях дает комплексный катион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ , который будет адсорбироваться на колонке вместе с медью. Железо и алюминий, присутствующие в сплаве в незначительных количествах, можно удалить в процессе пропускания исходного раствора через колонку, поместив на поверхность адсорбента небольшой слой ваты.

Применявшаяся нами смола СБС загружалась в колонку диаметром 18 мм. Высота слоя — 40 см, размер зерна — 0,3—0,5 мм. Так как анализируемый раствор содержит избыток углекислого аммония, то для предотвращения выделения углекислого газа, адсорбент переводят промыванием аммиаком в  $\text{NH}_4$ -форму. При этом полностью отмыть колонку от аммиака нет необходимости.

#### Ход анализа

Для проведения разделения 0,25 г сплава в колбе емкостью 250 мл растворяют при нагревании в 15 мл азотной кислоты (1:1). После растворения содержимое колбы упаривают до небольшого объема, добавляют 30 мл воды, охлаждают, жидкость нейтрализуют по каплям 25%-ным аммиаком до появления осадка, который растворяют добавлением нескольких капель азотной кислоты (1:1). К полученному раствору приливают 40 мл 10%-ного раствора углекислого аммония и энергично переме-

шивают до полного растворения выпадающего осадка (можно подогреть до 40—50°). После этого раствор пропускают через колонку со скоростью 3—4 мл/мин и промывают с той же скоростью 200 мл воды.

Фильтрат и промывные воды, содержащие бериллий, собирают в колбу, подкисляют соляной кислотой (1:1) до перехода окраски метил красного, добавляя избыток кислоты 8—10 капель, и затем осаждают, как описано выше.

Содержание бериллия рассчитывают по вышеприведенной формуле. После каждого определения катионит необходимо регенерировать пропусканием 300 мл соляной кислоты (1:2) и 100 мл воды.

Для подготовки колонки к следующему определению через нее пропускают аммиак и воду, как указывалось выше.

Таблица 2

Определение бериллия в бериллиевых бронзах хроматографическим методом

Найдено Be, %	
обычным методом	хроматографическим методом
3,20	2,21; 2,22; 2,18;
2,16	2,18; 2,24; 2,15;
2,46	2,42; 2,38; 2,39

В табл. 2 приводятся результаты определения бериллия в нескольких образцах бронз и данные, полученные при определении бериллия путем удаления меди электролизом и осаждением примесей ортооксихинолином.

#### Выводы

1. Разработан хроматографический метод разделения бериллия и алюминия с применением специфического для бериллия комплексообразователя — углекислого аммония.

2. Разработан простой и удобный хроматографический метод определения бериллия в бериллиевых бронзах, позволяющий устранить электролиз и применение ортооксихинолина.

Я. А. ДЕГТЯРЕНКО

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В СВИНЦОВОМ БОРОФТОРИСТОВОДОРОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОНИТОВ

(Львовский политехнический институт)

Отделение бора от свинца и небольших количеств железа и меди, а также разложение иона  $\text{BF}_4^-$  в щелочной среде при анализе свинцового борофтористоводородного электролита требует применения длительных и трудоемких операций [1, 2].

Ранее нами была показана [3] возможность применения ионитов для эффективного отделения борной кислоты от никеля и сопутствующих тяжелых металлов в растворах никелевых ванн. В настоящей работе этот способ применен для отделения бора от свинца в растворах свинцового электролита. Мы применили ионообменную смолу эспатит 1, выпускаемую Кемеровским заводом «Карболит», и обычный продажный сульфуголь. Была исследована обменная способность обоих ионитов в зависимости от концентрации и скорости фильтрования испытуемых растворов (рис. 1 и 2). Для полного отделения бора от свинца и небольших количеств железа и меди

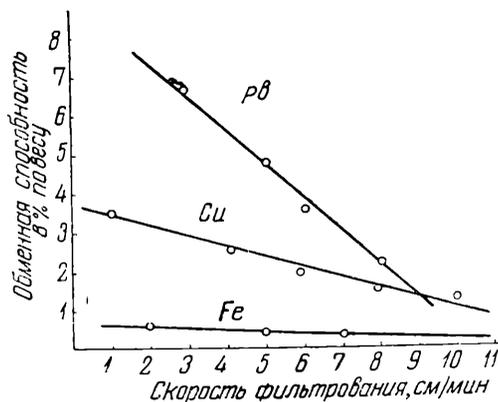


Рис. 1. Зависимость обменной способности эспатита I по ионам  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  от скорости фильтрования

скорости фильтрования должны быть небольшими при значительной концентрации растворов. При меньшей концентрации скорость фильтрования может быть увеличена.

Оба катионита обладают удовлетворительной обменной способностью и могут применяться для аналитических целей. Обменная способность сульфуголя по отношению к свинцу, железу и меди выше, чем эспатита I.

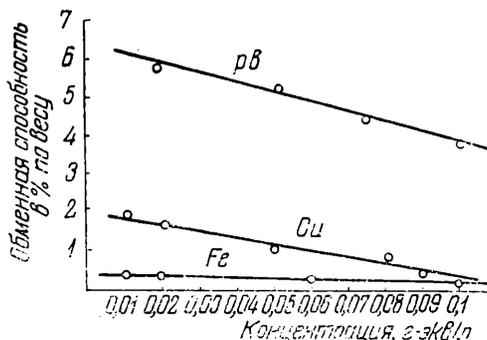


Рис. 2. Зависимость обменной способности эспатита I по ионам  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  от концентрации этих ионов

По литературным данным [4] ион  $\text{B}^{3+}$  может адсорбироваться из растворов, содержащих  $\text{BF}_3$ . Однако образование трехвалентного катиона бора в растворах свинцового электролита мало вероятно [5]; поэтому потеря бора при фильтровании электролита через катионит, по видимому, исключена. Таким образом, после пропускания раствора свинцового электролита через колонку легко получить фильтрат, содержащий только смесь борофтористоводородной, борной и частично фтористоводородной кислот.

Для ускорения гидролитического разложения иона комплексной борофтористоводородной кислоты  $\text{HBF}_4$  в кислой среде И. Г. Рысс [5] предложил кипячение растворов фтороборатов с избытком хлористого кальция. Проведенные нами опыты показали полную возможность применения данного метода разложения тетрафторбората в кислой среде. При кипячении 100 мл 1-м раствора хлористого кальция, содержащего 2 ммоль  $\text{BF}_4^-$ , в течение часа происходит практически полное раз-

ложение иона  $\text{BF}_4^-$  и образование труднорастворимого фторида кальция. Так как избыточная кислотность раствора оказывает тормозящее влияние на реакцию гидролиза, то фильтрат после Н-катионирования необходимо нейтрализовать щелочью по метилоранжу. Нейтрализация в присутствии осадка фторида кальция происходит довольно четко. Дальнейшее определение общего содержания бора ничем не затруднено.

Результаты опытов по определению общего содержания бора после фильтрования раствора через катионит и разложения иона  $\text{BF}_4^-$  кипячением с хлористым кальцием приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение общего содержания бора в свинцовом электролите

Содержание, г/л			Найдено борной кислоты, г/л	
борной кислоты	Fe	Cu	обычным методом	с применением ионитов
106	0,5	0,5	105,85	106
100	0,8	0,8	99,73	100,0
70	0,60	0,60	—	69,87
52,50	0,35	0,35	—	52,35
48,70	0,90	0,90	—	48,76
99,60	1,0	1,3	99,68	99,63
63	1,2	1,6	—	62,90
105,40	1,5	1,2	104,98	105,40
35	0,2	0,4	—	34,95

Применение описанного метода позволяет определять также и свободную борную кислоту, находящуюся в избыточном количестве (в пределах 10—15 г/л) в растворе свинцового электролита. По литературным данным [5], в связи с чрезвычайно медленным гидролитическим разложением иона  $\text{BF}_4^-$ , титрование раствора в присутствии метилоранжа на холоду позволяет количественно определять борофтористоводородную кислоту. При дальнейшем титровании раствора уже в присутствии фенолфталеина и маннита или инвертированного сахара титруется свободная борная кислота. Но так как в присутствии щелочи реакция гидролиза усиливается, то результаты определения борной ки-

слоты получаются несколько завышенными.

Так как точного метода определения свободной борной кислоты нет, описанный способ оценивался по воспроизводимости полученных результатов и сходимости с расчетными данными. Часть выполненных определений приведена в табл. 2.

Таблица 2

Определение свободной борной кислоты после фильтрования электролита через катионит

Содержание свободной $\text{H}_3\text{BO}_3$ , г/л	Найдено свободной $\text{H}_3\text{BO}_3$ , г/л
13,00	13,50
12,00	12,75
10,00	10,20
9,00	9,37
15,00	15,09
18,00	18,64

#### Ход анализа

2—3 мл электролита помещают в стакан емкостью 250—300 мл, добавляют 80—120 мл дистиллированной воды и пропускают жидкость через колонку со скоростью 5—7 см/мин, собирая фильтрат в коническую колбу. Когда мениск раствора опустится до поверхности катионита, в колонку вливают 20—25 мл дистиллированной воды и продолжают фильтрование с прежней скоростью. Затем колонку промывают еще 2—3 раза водой порциями по 20—25 мл, допуская при этом максимальную скорость фильтрования. К полученному фильтрату добавляют хлористый кальций с таким расчетом, чтобы концентрация его в растворе стала равной 1 мМ (достаточно прибавить 35—45 мл 40%-ного раствора), нейтрализуют 0,5-н. раствором едкого натра в присутствии метилоранжа и кипятят жидкость с обратным холодильником в течение часа. После этого жидкость охлаждают, снимают холодильник, предварительно ополоснув его водой, и, не отфильтровывая образовавшегося осадка фторида кальция, нейтрализуют жидкость сначала 0,5-н. щелочью, а под конец 0,1-н. Затем добавляют 2—3 капли фенолфталеина и 1 г маннита или 10 мл нейтрального раствора инвертированного сахара, перемешивают и титруют борную кислоту 0,1-н. раствором щелочи, до появления исчезающей розовой окраски. Титрование считают законченным, если от прибавления еще 0,5 г маннита розовая окраска раствора не исчезает.

Ход определения свободной борной кислоты в электролите отличается лишь тем, что исключается операция разложения тетрафторбората путем кипячения

раствора с хлористым кальцием. Полученный фильтрат после катионирования точно нейтрализуют щелочью в присутствии метилоранжа и далее титруют борную кислоту обычным способом.

Для фильтрования растворов удобно применять колонку емкостью 80—100 мл, в которую загружено около 20—25 г воздушносухого катионита. Высота столбика катионита — 20 см. Через такую колонку можно проводить фильтрование 3—4 отдельных проб исследуемого раствора без регенерации катионита.

Применение меньших количеств катионита невыгодно, так как после каждого

фильтрования приходится его регенерировать.

Регенерацию следует проводить 1-н. раствором азотной кислоты, применение соляной или серной кислот недопустимо, вследствие образования осадков хлорида и сульфата свинца. Скорость пропускания регенерирующего раствора должна быть примерно в два раза меньше скорости фильтрования электролита.

В данном случае нет необходимости добиваться полной регенерации катионита; вытеснение 90—95% поглощенных катионов достигается уже за 25—30 мин. Уменьшение емкости поглощения катионита может быть компенсировано увеличением его количества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Абрамсон и С. И. Орлова. Контроль электролитов и качество гальванопокрытий (1950).
2. Г. Т. Бахвалов и др., Справочник гальваностегия, Металлургиздат (1948).
3. А. А. Занько и Я. А. Дегтярен-ко, Заводская лаборатория, XVIII, 1 (1952).
4. Д. И. Рябчиков и В. В. Данилова, Журнал аналитической химии, 5, 7 (1950).
5. И. Г. Рысс, Журнал общей химии, 4—5, 531 (1946).

О. П. АЗРЕЛЬЯН, А. С. АНДРЕЕВ, В. Д. ШАПИРО и А. Д. ФЕОКТИСТОВА

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СВИНЦА В АКТИВНОЙ МАССЕ СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

(Научно-исследовательский аккумуляторный институт)

Активная масса свинцового аккумулятора состоит из двуокиси, окиси сульфата, карбоната свинца и металлического свинца.

Фазовый анализ такой системы представляет довольно сложную задачу. Число опубликованных работ, имеющих непосредственное отношение к анализу положительной и отрицательной активных масс, весьма ограничено, а описание методов определения металлического свинца в положительной массе вообще отсутствует. Предлагаемые разными авторами методы определения металлического свинца в сурике, глете и свинцовых красках основаны на различном отношении свинца, его окислов и солей к некоторым растворителям. В частности, рекомендуются: уксусная кислота, уксусная кислота с восстановителями, уксусноокислые соли, щелочи.

При обработке навески раствором уксусной кислоты (обычно 5%-ной концентрации) [1, 2] свинец должен остаться в нерастворимом остатке и может быть определен одним из общезвестных методов. Однако некоторыми авторами отмечена заметная растворимость свинца в уксусной кислоте. Нами также установлено увеличение растворимости свинца в уксусной кислоте, при повышении ее концентрации и температуры. Так, если 5%-ная уксусная кислота растворяет до 0,8% металлического свинца, то при 50%-ной ее концентрации потери от растворения достигают 2%. Задача усложняется в присутствии двуокиси свинца, так как последняя не растворяется в уксусной кислоте, но окисляет металлический свинец, тем самым увеличивая его потери.

Применение восстановителей —

сульфата гидразина, или тиосульфата натрия [3] — исключает влияние двуокиси свинца, но не уменьшает потерь от окисления дисперсных частиц свинца активной массы ионами водорода. Свинец практически нерастворим в растворах уксусно-аммониевой [4] или натриевой соли, в 5%-ной уксусной кислоте, буферированной уксуснокислым аммонием, и в едких щелочах [5], в то время как окись свинца, сульфат, карбонат, а при применении щелочи и силикат свинца, в них растворяются.

В растворе щелочи в присутствии таких восстановителей, как сульфат гидразина, восстанавливающие сахара многоатомные спирты — глицерин и маннит [6], можно перевести в раствор и двуокись свинца. Интерес представляет реакция сахарозы с двуокисью свинца в щелочном растворе. Сахароза является хорошим восстановителем для двуокиси свинца в растворе сильной щелочи. Это использовано нами при определении металлического свинца в положительной активной массе свинцового аккумулятора.

### Экспериментальная часть

*Растворение в уксусной кислоте, буферированной уксусно-аммониевой солью с тиосульфатом натрия*

Мы проверили и применили к анализу положительной активной массы метод, рекомендованный Памфиловым и Иваничевой [3] для анализа суриков. Навеску в 5 г смеси двуокиси сульфата свинца и глета помещали в стакан; туда же прибавляли 250 мл насыщенного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  в 5%-ной уксусной кислоте и 100 мл 1-н. раствора тиосульфата. Смесь энергично перемешивали до полного прекращения дальнейшего растворения при нагревании до 50—60°. Раствор фильтровали, осадок промывали водой до исчезновения реакции на свинец, растворяли в азотной кислоте, раствор переносили в мерную колбу и свинец определяли в аликвотной части весовым способом в виде сульфата, молибдата свинца или электролизом в виде двуокиси. При про-

ведении этих опытов мы изменяли как температуру растворения, так и количество тиосульфата. Часто наблюдались повышенные результаты, связанные с образованием трудно отмываемой белой пленки, состав и природа которой нами не исследовались. При длительном отмывании неизбежно окисление металлического свинца, ведущее к потерям. Авторы сами указывают на большие расхождения между параллельными определениями, объясняя это неоднородностью проб. В частности при анализе глета, где аргентометрически получено в среднем из 10 определений 10,36% Pb, мы получили из 9 определений в среднем 9,26%.

Для определения металлического свинца нами был также использован предложенный Е. Н. Розенблум [4] аргентометрический метод, проверенный в заводской практике. Метод очень прост и надежен; он пригоден для непосредственного определения свинца в металлических свинцовых порошках и в отрицательных свинцовых массах. Сущность метода заключается в вытеснении металлическим свинцом серебра из отмеренного количества титрованного раствора его нитрата. Избыток серебра оттитровывается роданистым аммонием. Этот метод не может быть применен для определения металлического свинца в сурике и в положительных массах, так как при этом происходит окисление.

### *Растворение в щелочах с восстановителями*

В качестве восстановителей были использованы: сульфат гидразина, маннит, глюкоза и сахароза (свекловичный сахар, проверенный на отсутствие моноз). Растворение лучше происходит в избытке 4-н. раствора NaOH, так как в более слабых концентрациях оно сопровождается образованием осадка, вследствие гидролиза плюмбита. В литературе [7] для определения металлического свинца предлагается навеску глета в 1,5 г смешивать с 10 г маннита, 10 мл 4-н. раствора NaOH и 60 мл свежeproкипяченной воды и нагревать до растворения всей навески.

Оставшийся нерастворенным металлический свинец собирается после этого на взвешенный фильтр, промывается сперва 1%-ным раствором NaOH, а затем разбавленным спиртом, сушится при 100° и взвешивается или растворяется в азотной кислоте, осаждается и определяется в виде сульфата.

Эту методику мы проверяли на чистом глете и на смеси сульфата, глета и двуокиси свинца, увеличив количество щелочи и маннита, так

Глюкоза вполне может заменить маннит, но при растворении происходит сильное обугливание, осадок становится плохо видимым и отмывание идет дольше, чем с маннитом. Замена маннита и глюкозы равными весовыми количествами сахарозы при неизменном количестве и концентрации щелочи позволила весьма просто перевести все соединения свинца в раствор. Результаты определения свинца разными методами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения свинца разными методами

Метод	Номера образцов глета	Получено свинца, %	
		в глете	в смеси глета PbO <sub>2</sub> и PbSO <sub>4</sub>
Аргентометрический »	1	10,31	—
	2	9,45; 9,72; 9,57; 9,86	—
Растворение в щелочи с гидразином; определение свинца электролизом . . . .	1	11,74; 11,33; 9,55; 10,50	10,50; 11,07
	2	9,37; 10,05; 12,06	9,03; 10,37
Растворение в щелочи с маннитом; определение свинца электролизом . . . . .	1	10,67; 10,27; 10,45	10,03; 10,23
	2	9,52; 9,37; 9,45	9,29; 9,40
Растворение в щелочи с глюкозой; определение свинца электролизом	1	10,48; 10,18; 10,19; 10,72	10,69; 10,75; 10,93
	2	9,07; 9,68; 9,99; 9,63	9,68; 9,31
Растворение в щелочи с сахарозой; определение свинца электролизом . . . . .	1	10,32; 10,19	9,99; 10,72
	2	9,38; 9,80	9,62; 9,92

как полного восстановления и растворения при тех количествах реактивов, которые указаны в прописи, мы не наблюдали.

Метод дает удовлетворительные результаты, но маннит является несколько дефицитным реактивом и для практического применения не может быть рекомендован. Поэтому были поставлены опыты, в которых маннит был заменен такими же количествами глюкозы и сахарозы.

#### Ход анализа

5 г массы помещают в стакан емкостью 100 мл, добавив предварительно 10 г сахара и 50 мл 4-н. NaOH, и нагревают на электроплитке до кипения в течение 10—15 мин. Соединения свинца при этом растворяются, а металлический свинец собирается в комочек. Сняв стакан с плитки, слегка охлаждают его, жидкость разбавляют горячей водой вдвое и фильтруют через складчатый быстро фильтрующий фильтр, стараясь не переносить свинец на фильтр и держать его все время под слоем жидкости. Если на фильтр попадает кусочек свинца, его необходимо

Таблица 2  
Результаты определения металлического свинца

Образец	Получено металлического свинца, %			
	аргентометрическим способом	весовым сульфатным способом	весовым молибдатным способом	электролизом
Положительная масса:				
№ 1 . . . . .	—	0,71	0,73	0,74
№ 2 . . . . .	—	1,15	1,32	1,30
№ 3 . . . . .	—	0,44	0,45	0,48
Отрицательная масса:				
№ 113 . . . . .	91,10	91,0	91,40	91,31
№ К . . . . .	91,32	91,07	91,42	91,37
№ Н . . . . .	20,70	20,54	20,85	20,90
Свинцовый порошок:				
№ 1 . . . . .	25,54	25,17	25,30	25,31
№ 6 . . . . .	41,70	41,17	41,39	41,51
Глет . . . . .	10,31	10,10	10,29	10,24
Паста сухая . . . . .	4,50	4,17	4,67	4,70

струей из промывалки перенести обратно в стакан, промыв осадок в стакане дополнительно 2—3 раза 1-н. раствором NaOH, так как фильтрат после промывания осадка отбрасывается.

Осадок в стакане и фильтр промывают 1-н. горячим раствором NaOH до исчезновения реакции на Pb<sup>2+</sup> (проба KJ). Затем фильтр промывают 4—5 раз горячей водой, осадок растворяют в 25 мл HNO<sub>3</sub> (1:4) при кипячении и определяют свинец весовым молибдатным способом или электролизом.

Многочисленная проверка метода на производственных образцах положительной и отрицательной массы, свинцового порошка, глета и сухой пасты дала хорошо воспроизводимые результаты, приведенные в табл. 2.

### Выводы

Разработан метод определения металлического свинца в активной массе свинцового аккумулятора выделением его из навески при обработке смесью сахара и щелочи. Выделенный металлический свинец, после растворения его в азотной кислоте, может быть определен общепринятыми методами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гарднер, Физико-химическое исследование лаков и красок, стр. 439 (1931).
2. Гамзулов и Бедова, Заводская лаборатория, IV, 8, стр. 867 (1935).
3. Памфилов и Иваничева, Журнал общей химии, т. III, 2, 262 (1938).
4. Розенблюм, Труды Ленинградского химико-технологического института им. Ленсовета, вып. VIII (1940).
5. Шахкелдиан, Журнал прикладной химии, IV, 7—8, 1087 (1931).
6. Спутник химика, III, стр. 500 (1934).
7. Манрс, Цайтшрифт фюр аналитише Хеми, 65, 234 (1934).

Н. Г. ТРАВЬЯНСКИЙ

## ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Для быстрого качественного анализа специальных сталей может быть использован электрокапиллярный метод, предложенный в 1931 г. работниками Горьковского университета. Этот способ основан на способности ионов исследуемых электролитов передвигаться под действием постоянного напряжения к соответствующим полюсам и, встречая на своем пути характерный реагент, давать с ним осадок или характерное окрашивание. Операции проводятся на фильтровальной бумаге, смоченной раствором электролита и помещенной между электродами.

Перед нами стояла задача — проверить применимость указанного метода для анализов специальных сталей, исследуемых в массовом количестве в нашей химической лаборатории. Электрокапиллярные реакции с металлами были проверены на искусственно составленных растворах и на растворах, полученных при обработке специальных сталей.

Исследовались соединения вольфрама, ванадия, титана и молибдена. В качестве реагентов были взяты в основном органические вещества, дававшие яркую окраску при взаимодействии с открываемыми металлами. Являясь плохими электролитами, эти реактивы требуют сравнительно большого напряжения и значительной силы тока.

Схема прибора, примененного нами, описана ранее<sup>1</sup>.

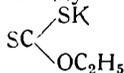
Мы проверили возможность открытия редких металлов в присутствии элементов, которые могут встретиться при анализе специальных сталей. Было установлено, что открытию вольфрама, молибдена, ванадия и титана не мешает (при использовании соответствующих реакций) ни один из возможных компонентов легированных сталей. Реакция протекает в течение 2—3 мин. Учитывая, что большинство редких

элементов открывается по реакциям восстановления, мы не рекомендуем вводить азотную кислоту при растворении стали. Молибден, ванадий и титан хорошо открываются в слабосолянокислой среде, вольфрам — в слабощелочной. В экспериментальной работе мы пользовались алюминиевым и серебряным электродами. Для Mo, W, V, Ti, Cr, Mn, Cu применяли алюминиевые электроды, а для Co и Al — серебряные.

Реакция открытия молибдена. На полоску фильтровальной бумаги, смоченную разбавленным раствором KCl и введенную при помощи алюминиевых электродов в цепь постоянного электрического тока, наносят ближе к катоду 2—3 капли раствора KCNS; у анода наносят соль молибдена и несколько капель 1-н. раствора SnCl<sub>2</sub>. Если присутствует большое количество железа, то добавляют несколько капель 0,25-н. раствора фосфорной кислоты и включают ток.

В присутствии молибдена возникает оранжево-красное соединение K<sub>3</sub>[Mo(CNS)<sub>6</sub>].

Другая реакция на молибден проводится следующим образом: на полоску фильтровальной бумаги, смоченную уксусной кислотой, ближе к аноду наносят ксантогенат калия



и две капли раствора соляной кислоты, а ближе к катоду — исследуемый раствор; получается сиреневое или фиолетовое соединение состава MoO<sub>3</sub>[SC(SH) · (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Исследуемый раствор должен иметь слабокислую реакцию. Концентрация уксусной кислоты должна быть очень небольшой; лучше смачивать бумагу раствором хлористого калия примерно 0,01-н. концентрации.

Реакция открытия вольфрама. На полоску фильтровальной бумаги, смоченную слабым раствором уксусной кислоты или хло-

<sup>1</sup> Журнал общей химии, 1 (1931); 8 (1935).

ристым калием, ближе к катоду наносят несколько капель нейтрального или слабощелочного раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , сюда же добавляют несколько капель 2-н. раствора  $\text{SnCl}_2$  и соляной кислоты (1,19). Ближе к аноду наносят несколько капель раствора цианистого калия. Спустя 4 мин. появляется синее окрашивание окислов пентавалентного вольфрама.

Реакция открытия ванадия. На полоску фильтровальной бумаги ближе к катоду наносят несколько капель раствора ванадата аммония, а ближе к аноду — раствор анилина [анилин растворяют в  $\text{HCl}$  (1,19) в отношении 1:2]. Появляется синее-зеленое окрашивание продуктов окисления анилина.

Можно вести анализ и следующим образом: несколько капель исследуемого раствора ванадата калия в течение 3—5 мин. с 3—5 каплями соляной кислоты (1,19); добавляют несколько капель 1-н. раствора хлорного железа и полученную смесь наносят ближе к аноду; сюда же добавляют несколько капель 2-н. раствора аммиака; ближе к катоду наносят раствор диметилглиоксима. Появляется красное окрашивание, даваемое двухвалентным железом с диметилглиоксимом.

Реакция открытия титана. На полоску фильтровальной бумаги ближе к аноду наносят солянокислый раствор соли титана; ближе к катоду — хромотроповую кислоту. Появляется темнокрасное или фиолетовое окрашивание.

Реакция открытия марганца. Около катода помещают исследуемый раствор и несколько капель 0,1-н. раствора  $\text{NaOH}$ ; ближе к аноду — несколько капель бензидина (0,05 г бензидина растворяют в 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ); образующийся продукт окисления бензидина обуславливает появление синего окрашивания. В случае присутствия большого количества железа добавляют раствор сегнетовой соли.

Реакция открытия хрома. Испытуемый раствор  $\text{Cr}^{+3}$  окисляют в щелочной среде перекисью водорода; каплю испытуемого раствора помещают у анода и сюда же на-

носят каплю бензидина, при этом возникает синее-фиолетовое окрашивание. Можно открыть хром после его окисления, если у анода положить кристаллик азотнокислого серебра, а у катода нанести каплю слабоуксуснокислого раствора хромата. Образующийся хромат серебра окрашен в красно-кирпичный цвет.

Реакция открытия никеля. Около анода наносят раствор соли никеля и аммония, около катода — раствор диметилглиоксима; при этом появляется красное окрашивание. Необходимо избегать присутствия  $\text{Fe}^{+2}$ , дающего такое же окрашивание, для чего перед определением к раствору добавляют две капли азотной кислоты, персульфата аммония или перекиси водорода.

Реакция открытия кобальта. На фильтровальную полоску бумаги, смоченную слабым раствором хлористого калия, ближе к аноду помещают испытуемый раствор; ближе к катоду —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ . При пропускании тока появляется синее окрашивание. Каталитическое действие при этом оказывает сернистый цинк.

Реакция открытия алюминия. Раствор соли алюминия наносят вблизи анода, а раствор ауриINTRИКАРБОНОВОЙ кислоты (алюминона) — у катода; образующийся красный лак не должен растворяться в смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (подобные же лаки, но растворимые в указанной смеси, образуют  $\text{Cr}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ ). В случае присутствия большого количества  $\text{Fe}^{+3}$  его необходимо предварительно осадить купфером или восстановить сернистой кислотой.

Реакция открытия меди. У анода помещают испытуемый раствор и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ближе к катоду наносят рубеоноводородную кислоту. В присутствии меди появляется черное окрашивание.

Эти реакции мы проводили на фильтровальной бумаге шириной 3—4 см и длиной 5—7 см (расстояние между электродами). Установленная нами чувствительность реакций на вольфрам, ванадий, молибден и титан приведена в табл. 1.

Таблица 1  
Чувствительность реакций

Соль	Открыаемый минимум г	В расходе на металл, г	Время для открытия мин.
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	0,004	0,001	2—3
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	0,009	0,003	2—3
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	0,014	0,008	3—4

Примечание. Определение велось при напряжении 135 в и силе тока 0,5—1а.

Так как рекомендуемые реакции открывают только соответствующий указанный элемент, строгой последовательности мы не предлагаем.

азотной кислоты, если появляются черные точки карбидов, снова нагревают и упаривают жидкость до малого объема. После этого добавляют несколько капель соляной кислоты (1,19) и, если среда окажется сильноокислой, — по каплям столько раствора аммиака, чтобы жидкость стала слабоокислой. Выпавший осадок ангидрида вольфрама желто-зеленого цвета отфильтровывают и в фильтрате открывают все катионы металлов, кроме вольфрама.

После этого осадок вольфрамовой кислоты растворяют в 1-н. растворе щелочи и открывают вольфрам. Остальные металлы, т. е. Mo, V, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, определяют с алюминиевым электродом. Хром должен быть предварительно окис-

Таблица 2

Продолжительность качественного анализа сплавов

Материал	Время растворения, мин.	Определяемые элементы	Время открытия мин.	Время, затраченное на анализ мин.
Ферротитан . . . . .	25—35	Ti	3	30—40
Феррованадий . . . . .	25—35	V	4	30—40
Ферромолибден . . . . .	30—35	Mo	5	35—40
Ферровольфрам . . . . .	40—45	W	6	50—60
Смесь вышеуказанных сплавов . . . . .	50—60	Ti, V, Mo, W	20—25	70—85
Образец № 1 . . . . .	25	Mo, V, W, Ni, Cr, Mn	25	50
» № 2 . . . . .	25—30	Ni, Cr, Mn	30	60
» № 3 . . . . .	20	Ni, Mn	20	40
» № 4 . . . . .	20—30	W, Ni, Cr, Mn	25	50—60

При растворении специальных сталей мы рекомендуем следующую методику: 0,5—0,8 г стружки смачивают дистиллированной водой и растворяют в 25—35 мл соляной кислоты (1,19) при нагревании; по истечении 15 мин. добавляют 2 мл

лен. Кобальт и алюминий определяют серебряными электродами. В табл. 2 приведены образцы сплавов и специальных сталей, подвергавшихся качественному анализу, и указана продолжительность операции.

В. Н. ПОДЧАЙНОВА и М. Л. РОСЬ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ЦИНКОВЫХ СПЛАВАХ БЕССТРУЖКОВЫМ МЕТОДОМ

(Уральский политехнический институт и химическая лаборатория завода)

Целью исследования являлась разработка бесстружкового метода определения меди в цинковых сплавах. В основу метода положена реакция <sup>1</sup> иона меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в щелочной среде (при pH от 8 до 10). Действие катионов, мешающих определению меди, устранялось пирофосфатом натрия, взятым в виде порошка. Последнее обстоятельство позволяло поддерживать постоянство pH анализируемого раствора. Чувствительность реакции в присутствии алюминия, цинка, железа, свинца и избытка введенного в раствор пирофосфата натрия оказалась равной  $5 \cdot 10^{-8}$  г Си в 1 мл. В качестве объектов исследования были взяты образцы цинковых сплавов, изготавливаемые на заводе и содержащие от 0,5 до 1,5% Си, от 3 до 6% Al, от 0,01 до 0,024% Pb и следы железа. С целью установления равномерности перевода в раствор компонентов сплава предварительно были поставлены опыты по определению меди в различных местах сплава. Данные результатов анализа оказались вполне удовлетворительными и находились в пределах ошибок опытов.

### Ход анализа

На очищенную азотной кислотой поверхность образца цинкового сплава (лунку или ванночку) наносят 1—2 капли (объемом не более 0,06 мл) смеси соляной и азотной кислот<sup>2</sup>. При растворении сплава желательно перемешивать жидкость заостренным кончиком стеклянной палочки. По окончании реакции раствор капилляром переносят в маленькую пробирку, тщательно споласкивая дно лунки 3—4 раза дистиллированной водой. В пробирку вводят еще 1—2 капли указанной смеси кислот и нагревают до полного

исчезновения темного осадка и просветления жидкости. Содержимое пробирки переносят в мерный цилиндр, споласкивают пробирку несколько раз дистиллированной водой, выливая раствор в цилиндр, вводят в него 0,5—0,6 г мелко истолченного порошка пирофосфата натрия, тщательно перемешивают и доводят объем жидкости до 10 мл. После этого раствор снова перемешивают капиллярной трубкой с очень узким отверстием, продувая через нее воздух, и пипеткой отбирают 1 мл раствора в другой цилиндр емкостью 10 мл. Приливают 2 мл 0,02%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и колориметрируют, сравнивая интенсивность окраски раствора исследуемого образца с интенсивностью окраски раствора стандарта, приготовленного аналогичным образом. Разбавление раствора в цилиндре с более интенсивной окраской производят дистиллированной водой, содержащей на каждые 100 мл воды 3 капли 0,02%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия.

Проверка разработанной методики проводилась на ряде образцов цинковых сплавов (см. таблицу).

### Определение меди различными способами

Номер цинкового сплава	Найдено меди, %		Расхождение, %
	бесстружковым методом	электролитическим методом	
2	0,96	0,96	0,00
3	0,92	0,94	0,02
6	0,90	0,91	0,01
936	1,11	1,13	0,02
144	1,07	1,04	0,03
8	1,50	1,53	0,02
105	0,96	0,94	0,02
110	0,50	0,48	0,02
113	1,64	1,63	0,01
151	1,07	1,07	0,00
152	0,92	0,94	0,02
Без номера	1,24	1,24	0,00

Содержание меди в этих образцах определялось электролитическим и иодометрическими методами. Медь в стандартном образце цинкового сплава определялась дважды электролитически.

Содержание меди рассчитывали по формуле:

<sup>1</sup> М. Голубева, Гигиена и санитария, 11, 5 (1939).

В. Г. Чуйко и А. Я. Шелкановцева, Заводская лаборатория, XVI, 11 (1950).

<sup>2</sup> Растворение можно вести также одной азотной кислотой, разбавленной в отношении 1:1.

$$C_{\text{п.о}} = \frac{V_{\text{п.о}}}{V_{\text{с.о}}} \cdot C_{\text{с.о}}$$

Здесь  $C_{\text{п.о}}$  и  $C_{\text{с.о}}$  — процентное содержание меди в исследуемом и

стандартном образцах, а  $V_{\text{п.о}}$  и  $V_{\text{с.о}}$  — объемы растворов исследуемого и стандартных образцов цинкового сплава.

Н. В. ТАНАНЦЕВ и Ф. В. ЧУКИНА

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ФЕРРОТИТАНЕ

(Ново-Тагильский металлургический завод)

Для определения титана в ферротитане нами был применен фотоколориметрический метод, основанный на известной цветной реакции титана с перекисью водорода. Анализ выполняется за 25 мин., при минимальном расходе реактивов и посуды.

Для проведения определения 0,1 г тонкоизмельченного ферротитана

титической пипеткой отбирают 10 мл жидкости и переносят в мерную колбочку емкостью 100 мл. Прибавляют 0,5 мл фосфорной кислоты (1,7), 1 мл пергидроля, разбавляют водой до метки и взбалтывают.

Результаты определения титана приведены в таблице.

Результаты определения титана в ферротитане

№ проб	Найдено титана, %				Разница, %
	объемным методом	фотоколориметрическим методом			
		1-й лаборант	2-й лаборант	среднее	
1	23,87	23,69; 23,76	23,80; 23,74	23,75	-0,12
2	18,71	18,63; 18,48	18,59; 18,67	18,57	-0,14
3	23,87	23,76; 23,69	23,80; 23,64	23,72	-0,15
4	23,66	23,44; —	23,69; 23,70	23,61	-0,05
5	23,38	23,24; —	23,28; 23,30	23,27	-0,11
6	22,78	23,00; —	22,85; —	22,92	+0,14
с. о. по паспорту	20,75	20,75; 20,73	20,73; 20,74	20,74	-0,01

переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и растворяют в 25 мл серной кислоты (1:3). После растворения раствор окисляют азотной кислотой (1,40), прибавляя ее по каплям до прекращения вспенивания. Жидкость кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, разбавляют до метки и взбалтывают. Полуавтоматически

Светопоглощение измеряют на фотоколориметре ФЭК-М, в кювете № 2, пользуясь лиловым светофильтром. Одновременно с испытуемым раствором в тех же условиях ведут анализ стандартного образца ферротитана с содержанием 20,75% Ti.

Содержание титана рассчитывают по заранее составленным таблицам.

Н. В. ТАНАЕВ

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОГО УГЛЕРОДА В ЛИТЕЙНОМ ЧУГУНЕ

(Ново-Тагильский металлургический завод)

При проведении массовых определений связанного углерода по разности между общим углеродом и углеродом графита возникает ряд трудностей, обусловленных длительностью определения графита. Кроме того, результаты, полученные при определении по разности, весьма непостоянны.

Нами освоено определение связанного углерода на фотоколориметре ФЭК-М.

Метод заключается в следующем:

По 0,5 г исследуемого и стандартного образца чугуна переносят в мерные колбы емкостью 100 мл. В каждую колбу наливают по 25 мл азотной кислоты (1:2). Вначале растворение ведут на холоду, затем при слабом нагревании до полного прекращения реакции.

После удаления окислов азота колбочки снимают с плиты, охлаждают под током холодной воды, разбавляют растворы водой до метки и тщательно перемешивают. Отфильтровывают через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Окрашенную жидкость (фильтрат) наливают в кювету № 1 и фотоколориметрируют, используя синий светофильтр. Процентное содержание связанного углерода определяют по заранее составленным таблицам.

Результаты определения связанного углерода приведены в таблице.

№ образцов	Содержание свободного углерода %	Найдено свободного углерода фотоколориметрически %
с. о. 17*	0,26	0,27; 0,28; 0,26
с. о. 20а	0,34	0,34; 0,35; 0,34
с. о. 17д	0,52	0,50; 0,53; 0,54
с. о. 17а	0,20	0,21; 0,20; 0,22
5244—19		0,24; 0,25; 0,27
5247—1		0,05; 0,04; 0,05
5128—3		0,43; 0,46; 0,44
5087		0,05; 0,05; 0,04

\* В качестве с. о. был взят образец чугуна № 17-б

Время, затрачиваемое на одно определение, 20—25 мин.; при массовом определении — 8—10 мин.

М. А. ШАШКИН

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ЧУГУНАХ И МАЛОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПЕРСУЛЬФАТНО-РУТУНЫМ МЕТОДОМ<sup>1</sup>

(Ремонтно-восстановительный завод Министерства железнодорожного транспорта)

Известно, что многие соли ртути обладают каталитическим действием. В связи с этим мы применили при определении марганца персульфатным методом азотнокислую и серно-кислую ртуть. В ходе исследования было выяснено, что на полное окисление двухвалентного марганца до

марганцевой кислоты влияют концентрация кислоты, агрегатное состояние персульфата и концентрация применяемого раствора ртути. При высокой кислотности раствора не происходит полного окисления марганца. Так, в случае применения ртути, смеси серной, фосфорной и азотной кислот, рекомендуемая для персульфатно-серебряного метода,

<sup>1</sup> В работе принимала участие С. А. Лебекина.

оказалась непригодной. Окислялось лишь 50% общего содержания марганца. Наилучшим растворителем оказалась смесь серной (1 : 6) и фосфорной (1,7) кислот. При применении кристаллического персульфата процесс окисления начинался сразу после добавления соли, но окисление было неполным и результаты получались заниженными на 0,1% абсолютных. Хорошие результаты были получены при применении растворенного персульфата и насыщенного раствора сернистой ртути в 12-н. серной кислоте или 10%-ного раствора азотнокислой ртути в разбавленной азотной кислоте. Было установлено, что наибольшей каталитической способностью в процессе окисления марганца обладает азотнокислая ртуть, в присутствии которой получаются воспроизводимые результаты и ошибка определения не превышает 0,03% при содержании марганца до 1%.

Определению марганца по предлагаемому методу мешают кобальт и хром (при содержании его более 1%). В качестве титрованного раствора применялся раствор мышьяковисто-кислого натрия, титр которого устанавливался по стандартному образцу, близкому по составу к анализируемому сплаву.

#### Ход анализа

0,3 г стали или чугуна растворяют при умеренном нагревании в 20 мл смеси кислот 930 мл  $H_2SO_4$  (1 : 6) и 70 мл  $H_3PO_4$  (1,7). Полученный раствор окисляют азотной кислотой (1 : 1), добавляемой по каплям до прекращения вспенивания, и нагревают до удаления окислов азота, затем приливают 1 мл 10%-ного раствора  $Hg(NO_3)_2$ , 100 мл горячей воды, 10 мл свежеприготовленного 20%-ного раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Раствор нагревают до появления розовой окраски и затем кипятят 30—40 сек. для разложения персульфата. Оставляют горячий раствор на столе в течение 1—2 мин., затем охлаждают в струе проточной воды и титруют раствором арсенита натрия (0,34 г/л).

Результаты определения марганца этим способом представлены в таблице. Продолжительность определения 20 мин.

#### Результаты определения марганца персульфатно-ртутным методом

Номер образца	Содержание Mn, %	Найдено Mn, %	Расхождение %
30-в	0,32	0,31	—0,01
71	0,56	0,54	—0,02
744	0,33	0,34	+0,01
16	0,26	0,28	+0,02
53	0,31	0,33	+0,02
71М	0,56	0,54	—0,02
10-е	0,64	0,63	—0,01
20-е	0,54	0,52	—0,02

<sup>2</sup> К 10 г металлической ртути приливают 40 мл  $HNO_3$  (1 : 1), нагревают до начала растворения, затем добавляют 8 мл  $HNO_3$  (1,4) и после растворения всей ртути разбавляют раствор до 100 мл.

К. Н. ЕГОРОВА

### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В СПЛАВАХ НА НИКЕЛЕВОЙ, ЖЕЛЕЗНОЙ И КОБАЛЬТОВОЙ ОСНОВАХ

Для определения молибдена в сплавах на никелевой, железной и кобальтовой основе, содержащих от 1 до 6% Мо, до 5% V и до 20% W, нами применен колориметрический метод, основанный на восстановлении железа и молибдена с последующим определением молибдена в виде роданидного комплекса. Обычно в качестве восстановителя применяют хлористое олово, однако оно восстанавливает молибден до низких валентностей, роданидные комплексы которых бесцветны или имеют более слабую окраску.

Л. В. Зайчикова<sup>1</sup> предложила применить в качестве восстановителя тиомоче-

вину; восстановление при этом происходит медленно, поэтому дополнительно вводится сернокислая медь, дающая с тиомочевинной бесцветные комплексы, не мешающие определению. Метод Л. В. Зайчиковой применен нами для определения больших количеств молибдена в присутствии ванадия и вольфрама.

#### Ход анализа

0,1 г сплава растворяют в 2—3 мл смеси соляной и азотной кислот (3 части соляной и 1 часть азотной кислоты). Сплав на кобальтовой основе растворяют в 5 мл соляной кислоты. После раство-

<sup>1</sup> Заводская лаборатория, XV, 9 (1949).

рения образца добавляют 4 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают до начала выделения паров серного ангидрида. Охлаждают, обмывают стенки сосуда небольшим количеством воды и вновь выпаривают.

Если в сплаве присутствует вольфрам, то добавляют 7—10 мл 30%-ного раствора лимоннокислого аммония, 50 мл воды и осторожно нагревают до растворения солей и вольфрамовой кислоты. Если вольфрама в сплаве нет, разбавляют одной водой до 50 мл и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбочку емкостью 100 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Одновременно в тех же условиях ведут разложение 0,1 г образца примерно соответствующего состава, но не содержащего молибдена.

Колориметрирование проводят следующим образом. В один цилиндр пипеткой отбирают в зависимости от содержания молибдена 5 или 10 мл раствора испытуемого образца. В другой цилиндр отбирают 5 или 10 мл раствора, не содержащего молибдена; затем добавляют 7 мл серной кислоты (1:2), 2 мл 1%-ного раствора сернокислой меди и 10 мл 5%-ного раствора тиомочевины. Растворы в цилиндрах перемешивают. В цилиндр с раствором образца, не содержащего молибдена, добавляют небольшими порциями раствор с известным содержанием молибдена, затем в оба цилиндра добавляют по 2 мл 50%-ного раствора роданистого калия, доливают водой до 30—40 мл и пе-

ремешивают. Через 10—15 мин. окраски сравнивают. При анализе сплавов на железной основе окраски сравнивают через 30—40 мин.

Точность получаемых результатов до 3—4%. Окраска роданового комплекса в присутствии тиомочевины устойчива в течение 12—16 час. Время выполнения анализа 30—40 мин.

Результаты определения молибдена предлагаемым методом приведены в таблице.

*Результаты колориметрического определения молибдена с применением тиомочевины*

Эталон	Содержание молибдена, %	Найдено молибдена, %
№ 10; 7,5% W	3,45	3,45; 3,44; 3,43; 3,40; 3,45; 3,45
№ 11; 3,3% W	2,0	2,04; 2,0; 2,0;
№ 12; 2,0% W	6,5	2,08; 2,0; 2,01; 6,40; 6,40; 6,45; 6,38; 6,48; 6,48
№ 13; 4,6% W	3,73	3,75; 3,79; 3,75; 3,75
№ 14; 3,8% W	4,93	4,88; 4,80; 4,90; 4,90; 4,95
с. о. 105 1,86% V, 2,74% W	2,61	2,6; 2,6; 2,6; 2,66

С. И. СМЫШЛЯЕВ

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА В СТАЛИ

(Челябинский завод транспортного машиностроения)

Нами разработан быстрый и достаточно точный метод определения хрома в стали. В качестве реагента на шестивалентный хром применен дифенилкарбазид. Хром определяется в растворе после определения марганца. Измерение красно-фиолетового окрашивания, вызванного соединением хрома с дифенилкарбазидом, проводится методом шкалы. Определение хрома проводится в присутствии мышьяковой и частично марганцевой кислот, уменьшающих устойчивость окраски до 1—2 мин. Железо связывается в комплекс фосфорной кислотой и не мешает определению.

### Ход анализа

0,2 г стали растворяют при нагревании в 30 мл смеси кислот (100 мл  $\text{HNO}_3$  пл. 1,4, 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пл. 1,84, 100 мл 1%-ного раствора  $\text{AgNO}_3$  и 1 л воды). После растворения в кипящий раствор

приливают 20 мл 15%-ного раствора персульфата аммония и после обычного определения марганца персульфатным способом раствор после титрования мышьяковисто-кислым натрием переливают в мерный цилиндр емкостью 100 мл, споласкивают колбу водой и разбавляют до 100 мл. Перемешивают и берут для анализа 5 мл испытуемого раствора в мерный цилиндр емкостью 50 мл, затем приливают последовательно 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:10), 10 мл воды и 2 мл дифенилкарбазида<sup>1</sup>. При появлении окраски жидкость в цилиндре перемешивают и разбавляют водой до метки (50 мл). Вновь перемешивают, наливают окрашенный раствор в пробирку и сравнивают со шкалой эталонов.

<sup>1</sup> Для получения этого раствора 0,1 г дифенилкарбазида растворяют в 10 мл спирта при слабом нагревании и разбавляют водой до 100 мл.

## Результаты определения хрома из скрапины по ходу плавки

Объект анализа	Найдено хрома, %		Разница, %	Объект анализа	Найдено хрома, %		Разница, %
	персульфатным методом	предлагаемым способом			персульфатным методом	предлагаемым способом	
Плавка I				Плавка III			
скрапина № 1 . .	0,12	0,10	-0,02	скрапина № 1 . .	0,20	0,20	0,00
» № 2 . .	0,08	0,08	0,00	» № 3 . .	0,24	0,22	-0,02
» № 3 . .	0,14	0,13	-0,01	» № 5 . .	0,25	0,28	+0,03
Плавка II				Плавка IV			
скрапина № 1 . .	0,17	0,19	+0,02	скрапина № 1 . .	0,39	0,49	+0,01
» № 3 . .	0,11	0,13	+0,02	» № 3 . .	0,24	0,25	+0,01
» № 5 . .	0,15	0,15	0,00	» № 5 . .	0,28	0,31	+0,03
» № 7 . .	0,16	0,17	+0,01	» № 7 . .	0,30	0,32	+0,02

Так как окрашивание, получаемое при взаимодействии хрома с дифенилкарбазидом, малоустойчиво, мы приготовили цветную шкалу на хром, применив раствор тропеолина ОО в кислой среде. Для этого навеску 0,05 г тропеолина растворили в 100 мл  $H_2SO_4$  (1:3). После перемешивания и отстаивания красно-фиолетовый раствор индикатора отфильтровывали от осадка. Из полученного прозрачного раствора тропеолина и серной кислоты (1:3) готовили эталоны шкалы. Тропеолиновая шкала устойчива в течение 3 мес.

Приготовление шкалы занимает 30—40 мин.

При этом способе на непосредственное определение хрома затрачивается 3—4 мин. Совместное определение марганца и хрома в стали требует 10—15 мин.

Метод был проверен на стандартных образцах и применен для определения хрома из скрапины по ходу плавки. Результаты определения хрома данным методом в сравнении с персульфатным приведены в таблице.

Ю. В. МОРАЧЕВСКИЙ и З. С. БАШУН

## ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНА В ГИПСАХ И ГИПСОНОСНЫХ ПОРОДАХ

(Институт химии силикатов Академии наук СССР)

Содержание сульфат-иона в гипсоносных породах обычно устанавливается весовым методом. Методика объемного определения сульфат-иона, применяемая в различных вариантах при анализе вод и воднорастворимых солей<sup>1</sup>, оказывается непригодной для анализа пород в связи с высоким содержанием в них кальция.

Д. А. Пчелинцев<sup>2</sup> разработал вариант иодометрического определения больших количеств сульфат-иона в присутствии кальция, используя известный метод

трех титрованных растворов хлорида бария, бихромата калия и тиосульфата натрия. Предложенный автором вариант требует сложной подготовки раствора и рассчитан, по видимому, на относительно небольшие содержания кальция в анализируемом материале.

Предлагаемый вариант того же метода трех титрованных растворов применен нами для определения сульфат-иона в широком диапазоне содержания его в материалах с высоким содержанием кальция (гипсоносные известняки, доломиты, мергели, глины).

Наиболее ответственной операцией в анализе является осаждение избытка бария титрованным раствором хромата калия, так как полное осаждение бария и исключение совместного осаждения кальция достигается лишь в узких пределах рН.

<sup>1</sup> М. Конарев, Гидрохимические материалы, вып. XII (1941).

<sup>2</sup> Методы анализа рассолов и солей», Сборник под редакцией М. Г. Валяшко, Ю. В. Морачевского, А. Д. Пельш и Т. В. Поленовой, Госхимиздат, (1950).

<sup>3</sup> Д. А. Пчелинцев, Заводская лаборатория, XIV, 3 (1948).

## Ход анализа

Навеску 0,2—1,0 г (в зависимости от содержания сульфат-иона) помещают в стакан емкостью 400 мл, смачивают водой и разлагают небольшими порциями соляной кислоты. Затем раствор разбавляют до 200 мл; в конечном объеме должно содержаться 3—5 мл свободной кислоты. В нагретый до кипения раствор вводят из бюретки при помешивании 0,1-н. раствор хлорида бария до прекращения образования осадка при введении новых порций раствора. По окончании осаждения прибавляется еще несколько миллилитров раствора хлорида бария. После получасового стояния в теплом месте раствор нейтрализуют по фенолфталеину раствором свежерезанного аммиака, далее вводят 5 г твердого ацетата аммония и 5 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор нагревают до кипения и вводят при непрерывном перемешивании малыми порциями 0,1-н. раствор хромата калия, пока раствор над осадком не приобретает заметной желтой окраски. После получасового стояния в теплом месте раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, после охлаждения раствор доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Далее отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр в сухую мерную колбу емкостью 250 мл (до метки). Отобранную таким образом половину раствора переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют 10—15 мл соляной кислоты (1,19), 2 г иодистого калия и через несколько минут выделившийся иод оттитровывают 0,1-н. раствором тиосульфата натрия.

Расчет ведут по формуле:

$$\% \text{SO}_4^{-2} = \frac{[v_1 - (v_2 - v_3) \cdot 2/3] \cdot 4,8 \cdot 100}{a}$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  — израсходованные объемы 0,1-н. растворов хлорида бария, хромата калия и тиосульфата натрия;  $a$  — навеска, мг.

Коэффициент 2/3 вводится в связи с тем, что  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  участвует в реакциях сначала как осадитель (экв. = 1/2 мол. веса), а при титровании тиосульфатом — как окислитель (экв. = 1/3 мол. веса).

Если нужно вычислить содержание  $\text{SO}_4$ , то коэффициент 4,8 следует заменить коэффициентом 4,0; при вычислении процента  $\text{CaSO}_4$  4,8 заменяют коэффициентом 6,8.

Предлагаемый метод был применен для анализа гипса и синтетически составленных известняков, содержащих гипс. Результаты анализов приведены в таблице.

## Результаты определения сульфат-иона

Введено $\text{SO}_3$ в % к навеске	Найдено $\text{SO}_3$ в % к навеске	Ошибка (абс.) %
1,79	1,95	+0,16
1,79	1,85	+0,06
3,28	3,27	-0,01
3,28	3,45	+0,17
4,78	5,03	+0,25
4,78	4,83	+0,05
6,40	6,61	+0,21
6,40	6,55	+0,15
7,63	7,83	+0,20
11,54	11,70	+0,19
16,94	16,87	-0,07
16,94	17,16	+0,22
16,94	16,90	-0,04
16,94	16,78	-0,16
16,94	17,09	+0,15
16,94	16,93	-0,01
16,94	17,20	+0,26

Приведенные цифры позволяют считать предложенный вариант объемного определения сульфат-иона достаточно точным для ускоренного метода. Определение занимает около 2 час., позволяя при этом проводить параллельно анализ ряда навесок.

Г. И. БАТАЛИН и У. К. ШАЦМАН

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОСТИ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ ПО МЕТОДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

(Институт черной металлургии Академии наук УССР)

В ранее опубликованной одним из авторов статье был предложен упрощенный метод определения основности мартеновских шлаков измерением электропроводности

методом измерения внутреннего сопротивления элемента, имеет несколько меньшие отклонения от данных химического анализа

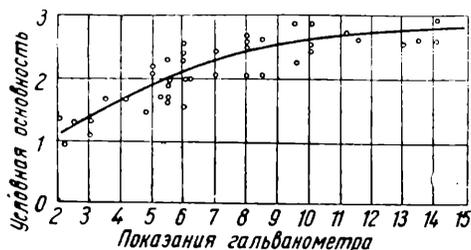
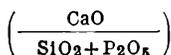


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения основности шлака



сти водной вытяжки шлака. В нашем институте был изготовлен основанный на этом принципе прибор «основометр», на котором в настоящее время определяют основность мартеновских шлаков в лабораториях ряда заводов.

В условиях производства была построена калибровочная кривая (см. рис. 1) в диапазоне основностей от 1 до 3

и было проведено сравнение электрометрического метода с микрохимическим<sup>2</sup>. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что основность, определенная

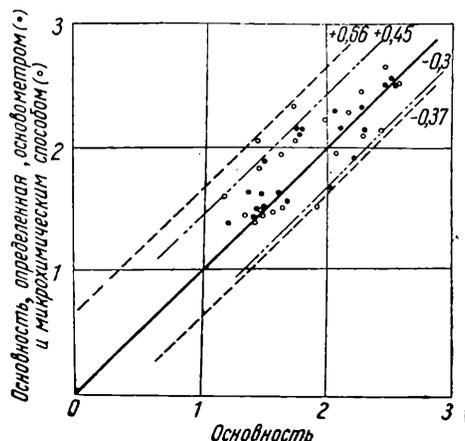


Рис. 2. Сравнение результатов определения основности шлака «основометром» (точки) и микрохимическим способом (кружки); прямые линии ограничивают область рассеяния результатов, полученных обоими методами

( $-0,30$   $+0,45$ ), чем отклонения основностей, определенных микрохимическим способом ( $-0,37$   $+0,66$ ).

Для получения воспроизводимых результатов необходимо взбалтывать шлаковую взвесь в течение 15 мин. В условиях экспресс-анализа можно уменьшить длительность взбалтывания водных суспензий шлака до 10 мин.

<sup>1</sup> Г. И. Баталин, Заводская лаборатория, XVII, 3 (1951).

<sup>2</sup> Ю. И. Усатенко, Заводская лаборатория, XIII, 12 (1947).

М. Т. БЕРКОВИЧ

## ФОТОНЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПЫЛЕННОСТИ ВОЗДУХА ПРИ МОКРОМ БУРЕНИИ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда)

Из литературы [1—8] известно, что неточности турбидиметрического метода определения запыленности воздуха вызываются в основном неоднородностью пыли по дисперсному составу и по окраске ее частиц. Как известно, при бурении с водой в атмосфере шахты остается незначительное количество пыли, имеющей дисперсность меньше 2  $\mu$  [3, 9]. При бурении по породе пыль имеет цвет от светлосерого до темнубурого, по руде — от темносерого до почти черного (в медно-колчеданных рудниках).

Для изучения свойств взвешенной пыли и возможности применения фотонепелометрирования нами был поставлен ряд опытов с различными пылями.

В качестве поглотительной жидкости была взята смесь глицерина со спиртом. Глицерин имеет вязкость в 500 раз превышающую вязкость воды и спирта, поверхностное натяжение глицерина равно 63,40 *дин/см* при 20°; смесь глицерина со спиртом (1 : 1) имеет меньшую вязкость и меньшее поверхностное натяжение (51 *дин/см* при 20°). Сравнение светорассеяния всех пылей проводилось на фотонепелометре Украинского института гигиены труда и профзаболеваний, описанном в статье В. И. Вендта [7].

Дисперсный состав пылей (табл. 1) был определен на весах Фигуровского.

Образцы различных пылей содержат частицы более крупные, чем пыли, взвешенные в шахтном воздухе, в которых, по данным кониметрических измерений, на 90—96% содержатся частицы диаметром меньше 2  $\mu$ . Пыль 3-2 была получена дальнейшим измельчением пыли 3-1.

Перед отбором проб поглотители промывались крепким раствором соды, затем тщательно — водой и высушивались. Для построения кривой нефелометрирования проба взвешенной в воздухе пыли отбиралась в алонж, и определенная ее навеска (25—50 *мг*) вводилась в 50 *мл* спирто-глицериновой смеси.

В условиях шахты, с целью отбора такого же количества пыли, бурение с водой заменялось на 5 мин. сухим бурением, после окончания бурения отбиралась проба в алонж, помещенный на расстоянии 1,5—2 *м* от забоя. При отборе пыли из воздуха 10 *мл* спирто-глицериновой смеси помещались в два малых поглотителя с трубкой, почти доходившей до дна. Высота слоя жидкости в поглотителе была равна 19 *мм*. Опыт показал, что при отборе проб в шахте почти вся пыль задерживается первым поглотителем, что свидетельствует о достоинстве спирто-глицериновой смеси как поглотительной жидкости. Пробы отбирались со скоростью 2 *л/мин*; диаметр входного отверстия трубки поглотительного сосуда был равен 4 *мм*.

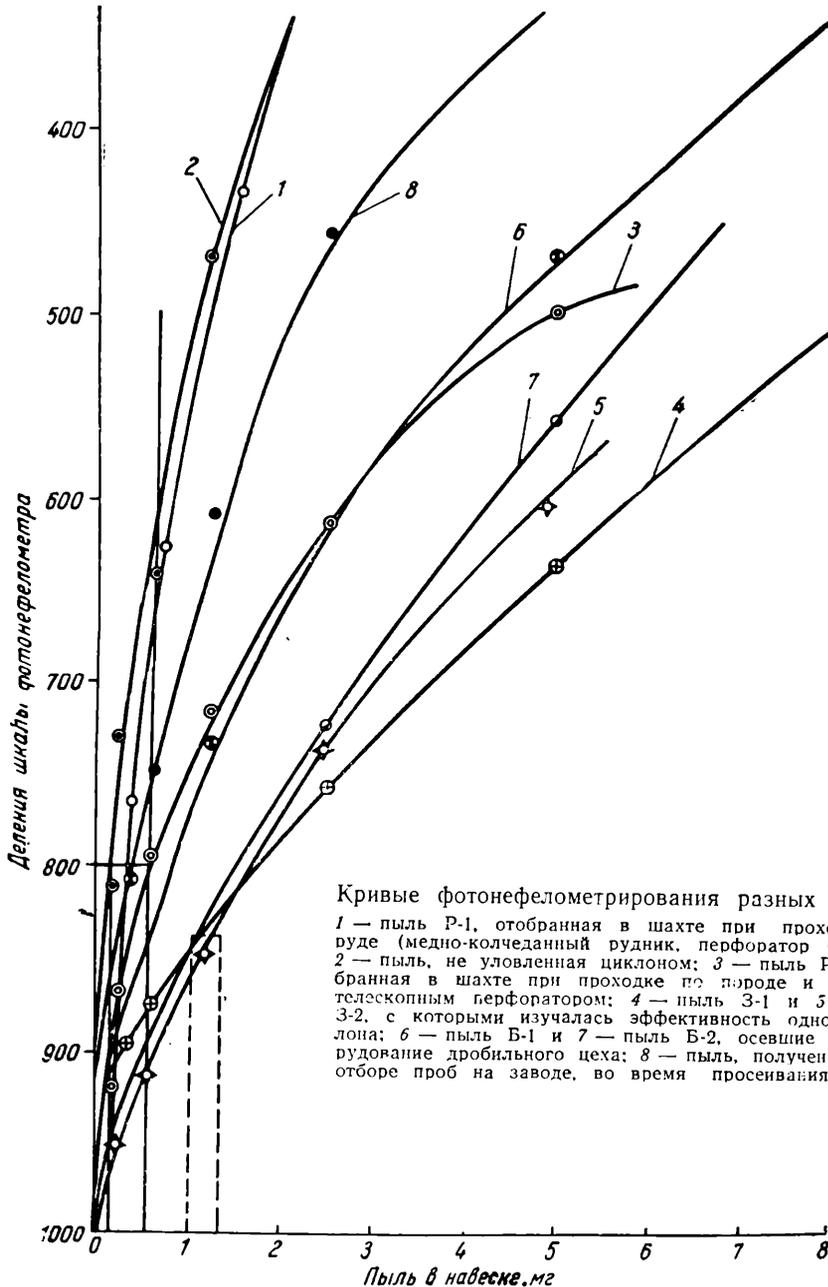
Таблица 1

Дисперсность проб пыли

Название проб	Фракционный состав пыли, %				
	до 5 $\mu$	до 5,5 $\mu$	10 $\mu$	от 10 до 16 $\mu$	больше 16 $\mu$
Б-2	13,4	—	16,80	13,20	56,60
3-1	—	12,38	18,48	4,16	64,98
3-2	16,27	—	24,35	8,02	51,36

Нулевая точка фотонепелометра устанавливалась по чистой спирто-глицериновой смеси, затем в одну из кювет помещалось 10 мл приготовленной суспензии и проводился замер. Суспензия разбавлялась

Чем больше навеска, тем сильнее сказываются дисперсность и цвет пыли. При содержании в любой из взятых проб, меньшем 0,5 мг пыли, кривые фотонепелометрирования идут тесным пучком.



вдвое и снова нефелометрировалась, и так до тех пор, пока прибор еще показывал разницу между двумя определениями. На основании полученных результатов были построены кривые фотонепелометрирования (см. рисунок).

Кривые 1 и 2 почти совпадают, хотя кривая 1 получена в результате анализа очень тонкодисперсной пыли черного цвета, а кривая 2 — тоже тонкой пыли, но почти белого цвета.

Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что дисперсность пыли при су-

хом бурении зависит от скорости этого процесса; при бурении телескопным перфоратором получающаяся пыль значительно крупнее, чем при бурении перфоратором ОМ-506.

Нами было проведено исследование в шахте (при бурении с водой), с отбором проб в спирто-глицериновую смесь с последующим фотонепелометрированием; результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные данные анализа пыли, отобранной в штреке

Найдено пыли, мг/м <sup>3</sup>		
отбор в алонжи	отбор на бумажные фильтры	фотонепелометр
3,0	2,3	2,8
4,6	7,2	8,1
4,2	6,7	6,3
—	0,3	2,5
1,7	0,7	1,3

Из таблицы видно, что результаты, получаемые фотонепелометрическим методом, во всех случаях бли-

же к отбору проб в бумажные фильтры и всегда выше, чем при отборе в фильтры.

Обращает внимание, что при отборе пыли в фильтры и в спирто-глицериновую смесь данные по запыленности выше, чем при отборе в алонжи.

### Выводы

1. Для анализа шахтного воздуха на запыленность как частный случай хорошо применимо фотонепелометрирование.

2. В качестве поглотительной жидкости при отборе проб воздуха рекомендуется глицерин-велюр, обладающий поверхностным натяжением почти в 1,5 раза меньшим, чем дистиллированная вода, а также имеющий большую вязкость.

3. Фотонепелометрирование пыли при мокром бурении, повидному, можно применять, когда запыленность близка к санитарно-гигиенической норме или ниже ее.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Скочинский, Горный журнал, 5, стр. 32 (1951).
2. П. И. Мустель, Горный журнал, 5, стр. 35 (1951).
3. П. Н. Торский, М. И. Волохов и др., Основные вопросы борьбы с рудничной пылью, Алма-Ата (1951).
4. Б. В. Дерягин и Г. Я. Власенко, Труды Института физической химии АН СССР, вып. 1, стр. 161 (1950).
5. Информационное письмо № 1 Комиссии при АН СССР по борьбе с силикозом (1951).
6. А. И. Бурштейн, Методы исследования аэрозолей (1934).
7. П. Н. Торский, Борьба с рудничной пылью, Металлургиздат (1951).
8. Д. Г. Йоу, Непелометрия, ОНТИ (1936).
9. В. П. Вендт, Журнал общей химии, 18, 24, 23 (1951).

С. Я. СОКОЛОВ

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МИКРОСКОП

(Ленинградский электротехнический институт им. В. И. Ульянова-Ленина)

Ультразвук нашел широкое применение в разных областях техники, в особенности в области дефектоскопии металлов [1, 2]. Однако ультразвуковой импульсный дефектоскоп, изобретенный С. Я. Соколовым [2], определяя с большой точностью место нахождения дефекта, не дает возможности получить его видимое изображение. Эта задача решается с помощью недавно изобретенного ультразвукового микроскопа [3—7].

Оптический микроскоп в настоящее время разрешает различать предметы размерами порядка  $0,1 \mu$ . Дальнейшее повышение разрешающей силы ограничено длиной волны видимого света и может быть увеличено лишь путем уменьшения длины волны применяемого излучения. Эта задача в последние годы была решена с помощью электронного микроскопа, позволяющего наблюдать частицы порядка нескольких ангстрем.

В ультразвуковом микроскопе в качестве излучения используются ультразвуковые волны. Это позволяет наблюдать мельчайшие предметы и неоднородности в любой упругой среде, прозрачной для ультразвуковых лучей (прозрачной и непрозрачной для света).

Дадим краткое описание принципа действия ультразвукового микроскопа, предложенного автором в 1936 г., и приведем некоторые примеры его применения.

Разрешающая способность ультразвукового микроскопа определяется длиной волны ультразвука и равна  $10—15 \mu$ .

Получение видимого изображения предметов в непрозрачной среде может быть осуществлено различными

методами. Первый метод осуществляется с помощью методов электронной развертки.

Узкий пучок ультразвуковых лучей (рис. 1), излучаемых пьезоэлектрической кварцевой пластинкой 1,

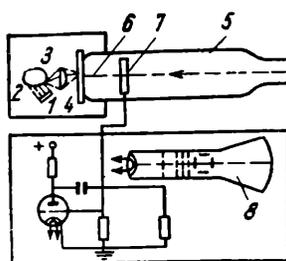


Рис. 1. Принципиальная схема первого метода получения видимого изображения

«освещает» рассматриваемый предмет 2. Отраженные от предмета ультразвуковые лучи падают на акустическую собирающую линзу 3, в фокусе которой установлен приемник 4, представляющий собою пьезоэлектрическую (например, кварцевую) пластинку.

Приемная пластинка является основанием (дном) катодной трубки 5. Узкий пучок катодных лучей 6, внутри катодной трубки, падает на внутреннюю поверхность приемной пластинки и выбивает с ее поверхности вторичные электроны, собираемые на аноде 7.

Под действием зарядов, образованных на внутренней поверхности приемной пластинки, в результате облучения ее ультразвуком, вторичная электронная эмиссия с поверхности пластинки будет претерпевать некоторое возмущение. Изменения вторичной эмиссии, сказывающиеся на величине тока анода 7, могут быть усилены с помощью специаль-

ного усилителя и переданы на модулирующее устройство катодной трубки 8 (передающей). Тогда интенсивность катодного луча в трубке будет меняться в соответствии с изменением вторичной эмиссии приемника 4. Если осуществить обычными в телевидении методами синхронное движение по строкам и кадрам катодных лучей трубок 5 и 8, то на экране катодной трубки будет получаться видимое изображение распределения электрических зарядов на приемной пластинке 4.

Пьезоэлектрические заряды выступают на поверхности кварцевой пластинки в тех точках, в которых имеет место деформация пластинки. Поэтому картина распределения пьезоэлектрических зарядов на поверхности кварцевой пластинки в точности соответствует ультразвуковому полю в фокальной плоскости линзы 3, действующему на кварцевую пластинку.

Так как конфигурация ультразвукового поля за фокальной плоскостью соответствует изображению рассматриваемого предмета, то на экране трубки 6 мы будем видеть непосредственно изображение предмета. Перемещение предмета будет, разумеется, вызывать перемещение его изображения на экране.

Разрешающая способность зависит от площади поперечного сечения катодного луча в трубке 5, свойств пьезоэлектрической пластинки и длины волны ультразвука.

Второй метод получения видимого изображения показан на рис. 2, а. Пьезоэлектрическая кварцевая пластинка 1 служит дном вакуумной трубки 2. Ультразвуковые лучи подаются на внешнюю поверхность пьезоэлектрической пластинки 1, внутренняя поверхность которой покрыта фоточувствительным слоем. Под действием ультрафиолетовых лучей 3, равномерно освещающих внутреннюю поверхность пластинки, вылетают фотоэлектроны, которые, ускоряясь приложенным электрическим полем, проходят через систему магнитных и электрических линз 4 и падают на флюоресцирующий экран 5. На экране получается изображение источника электронов, т. е. в нашем

случае изображение распределения фотоэлектронной эмиссии по поверхности пьезоэлектрической пластинки 1. Распределение же фотоэмиссии по поверхности пластинки в точности соответствует распределению

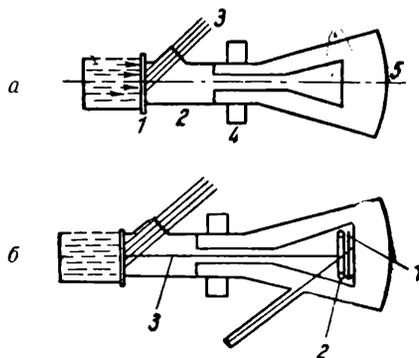


Рис. 2. Варианты (а и б) второго метода получения изображения

пьезоэлектрических зарядов, которое в свою очередь воспроизводит конфигурацию ультразвукового поля. Таким образом, на экране 5 мы будем видеть изображение ультразвукового поля, а следовательно, и изображение предмета или неоднородностей, находящихся в ультразвуковом поле, в соответственно увеличенном масштабе.

Разрешающая способность в этом случае будет зависеть от длины волны ультразвука, от толщины и диэлектрических свойств применяемой пьезоэлектрической пластинки и от конструкции системы магнитных и электрических линз.

Некоторое видоизменение второго метода получения показано на рис. 2, б. Изображение предмета получается в увеличенном масштабе на экране 1. Однако в этой схеме экран представляет собою тонкую пластинку, на которой нанесен фоточувствительный мозаичный слой, испускающий под действием падающих электронов вторичные электроны, собираемые на кольцевом аноде 2. Электронный луч падает на экран 1 и, как в обычной телевизионной трубке, совершает движение по строкам и столбцам, выравнивая, таким образом, на экране образовавшийся от изображения предмета электри-

ческий потенциал. Изменения вторичной электронной эмиссии усиливаются и передаются на вторую (передающую) трубку (не показанную на рис. 2, б), в которой луч движется синхронно с катодным лучом 3. В этом случае изображение предмета получается на экране второй трубки, аналогично первому методу получения изображения.

Следует заметить, что разрешающая способность определяется не только указанными выше факторами, но также и рядом дополнительных причин иного рода, главным образом, сложностью колебаний кварцевой пластинки, возбуждаемой неоднородным ультразвуковым полем, под действием которого в ней могут возникнуть не только продольные упругие волны, но и поперечные и поверхностные, что ведет к искажению изображения. Путем применения кварцевых пластинок, имеющих специальные срезы, и выбора надлежащих методов крепления можно поперечные и поверхностные упругие волны в кварцевой пластинке ослабить и тем самым повысить четкость изображения.

Третий метод получения видимого изображения заключается в следующем. Как и в предыдущих вариантах, однородный пучок ультразвуковых лучей освещает рассматриваемый предмет, находящийся в жидкой среде, и, пройдя через ультразвуковую линзу или отразившись от зеркала, выходит на поверхность жидкости, где и создает характерные для ультразвука неровности. Если на пути ультразвука в жидкости поместить исследуемый предмет, то изображение этого предмета получится на поверхности жидкости. Если участок поверхности жидкости в месте выхода ультразвуковых лучей осветить ровным пучком света и отраженный свет отбросить на экран, то на экране мы получим изображение всех характерных неровностей, создаваемых ультразвуком, на фоне которых четко вырисовывается изображение рассматриваемого предмета. На рис. 3 (а и б) показана принципиальная схема устройства описываемого метода, примененного нами еще в 1934 г. для получе-

ния изображения дефектов в металлах [3, 8].

В настоящее время, благодаря применению более совершенной ультразвуковой оптики и коротких ультразвуковых волн, этот метод оказался весьма эффективным для получения видимых изображений.

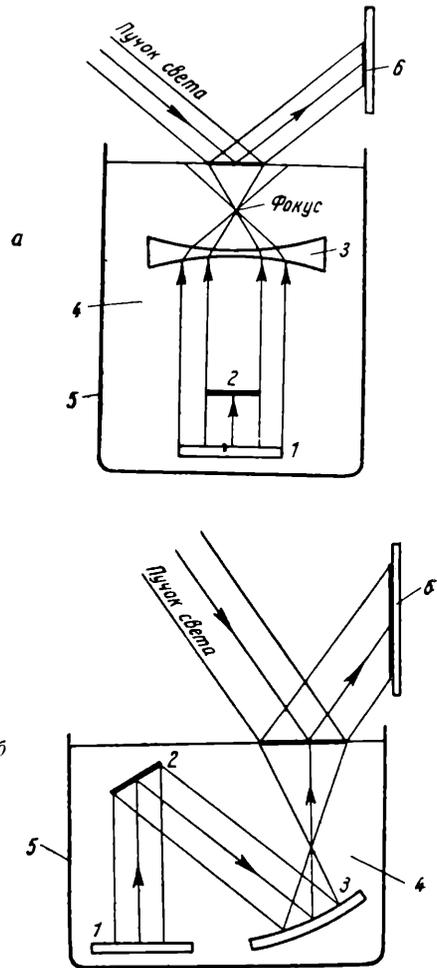


Рис. 3. Варианты третьего метода получения изображения: а — с применением акустической линзы; б — с применением акустического зеркала; 1 — излучатель; 2 — предмет; 3 — линза или зеркало; 4 — жидкость; 5 — сосуд; 6 — экран

Для получения правильного изображения рассматриваемого предмета необходимо, чтобы структура ультразвукового поля была однородной и ультразвуковые волны были бы плоскими. Если фронт волны будет отклоняться от плоскости, то изображения предметов окажутся искаженными.

Акустическая оптика ультразвукового микроскопа [9] (акустические линзы и зеркала) должна быть настолько совершенной, чтобы не вызывать заметных искажений получаемого видимого изображения. В ультразвуковом микроскопе используется обычно широкий пучок лучей. Поэтому могут возникать различного рода искажения [10], связанные, например, с явлением абберации вследствие отклонения образующей линзы от формы, требуемой теорией.

В частности, при замене эллипса окружностью возникает сферическая абберация, которая увеличивается с увеличением угла раскрытия линзы, так как при больших углах раскрытия окружность заметно отличается от эллипса. При соблюдении известных условий сферическая абберация оказывается минимальной, если показатель преломления  $n = 0,25$ .

Другой вид искажений (так называемое искажение фазового фронта) происходит в связи с тем, что в разных точках линзы прозрачность может быть различной и, следовательно, фронт плоской волны, прошедшей через линзу, становится как бы модулированным по амплитуде и по фазе. Такое явление приводит к тому, что в фокусе линзы колебания, пришедшие от разных участков поверхности линзы, не будут совпадать по фазе, что, в свою очередь, вызовет дополнительное размытие дифракционного кружка и увеличение радиуса фокусного пятна.

Укажем еще на один вид искажений, не изученный до сего времени и не освещенный в печати. Речь идет об искажениях, связанных с упругой неоднородностью материала. Если среда, через которую проходит ультразвук, неоднородна, например, поликристаллическая (металлы) или типа полимеров (пластмасс), то коэффициент поглощения и рассеяния ультразвука значительно возрастает. В этом случае материал становится мало «прозрачным» для ультразвука. Это явление особенно заметно, если размеры неоднородностей оказываются соизмеримыми с длиной волны ультразвука.

Теория и опыт показывают, что по мере увеличения отношения  $\frac{d}{\lambda}$  (здесь  $d$  — размеры неоднородностей в материале,  $\lambda$  — длина волны ультразвука). Распространение ультразвука в этом случае можно сравнить с распространением света в мутной среде. Малые неоднородности рассеивают ультразвуковые лучи под различными углами и меняют их направление. В результате лучи выходят из линзы не под углами преломления, предсказываемыми теорией для случая однородного материала линзы, а под углами случайными, величина которых определяется степенью неоднородности материала. Если неоднородность велика, то размытие фокусного пятна может быть значительным. Величина размытия характеризуется радиусом области диффузного размытия  $r'$  (причем  $r' \gg r_0$ , где  $r_0$  — радиус кружка Эри). В этом случае задачу о направлении лучей, вышедших из линзы, следует рассматривать как статистическую. Вероятность прохождения лучей, вышедших из линзы через фокус, будет зависеть от характера распределения неоднородностей в линзе.

Таким образом, в рассматриваемом случае часть ультразвуковых лучей, вследствие случайного отклонения на небольшие углы, не будет проходить через область фокуса, в результате чего появляется область диффузионного размытия (см. рис. 4).

Звуковое изображение строится по законам геометрической оптики по двум соответствующим образом выбранным лучам, проходящим через линзу, как и в случае применения оптических линз.

Фокусное расстояние двояковогнутой линзы по аналогии с оптикой может быть выражено формулой:

$$f = \frac{n}{n-1} \frac{\rho_1 \rho_2}{d(n-1) - n\rho_1 + n\rho_2}.$$

Здесь  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — радиусы кривизны линзы,  $n$  — показатель преломления,  $d$  — толщина линзы по главной оси. Радиусу приписывается знак плюс, если соответствующая поверхность



Рис. 5. Изображение отслоения областей серебряного покрытия от поверхности кварцевой пластинки



Рис. 6. Изображение границы внутри кварцевого кристалла



Рис. 7. Растворение кристалликов лимонной кислоты в жидкой среде.  $\times 33$



Рис. 8. Изображение растекающейся микрокапилляры лака в керосине.  $\times 33$

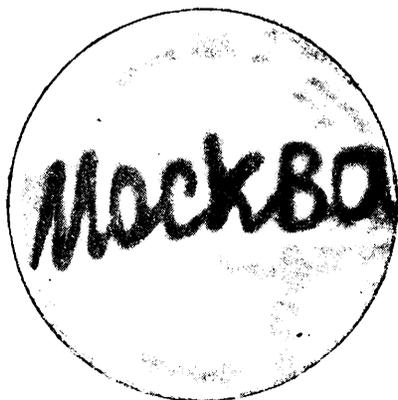


Рис. 9. Изображение слова «Москва», составленного из букв, изготовленных из тонкой проволоки



Рис. 10. Тепловые потоки в керосине от нагретой металлической палочки

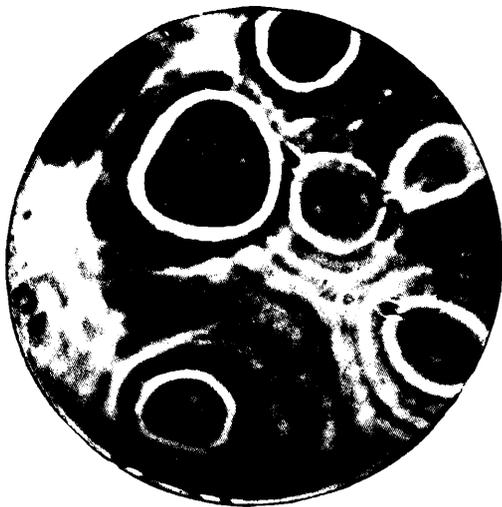


Рис. 11. Изображение капель воды, помещенных в керосин



Рис. 12. Изображение дефекта в металле, располагающегося на глубине 600 мк

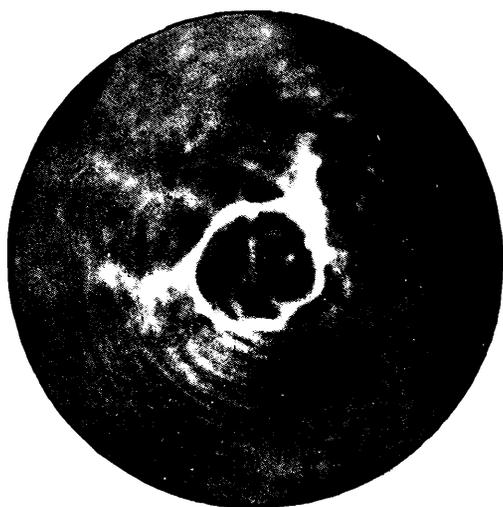


Рис. 13. Изображение дефекта в стальной отливке на глубине 110 мк

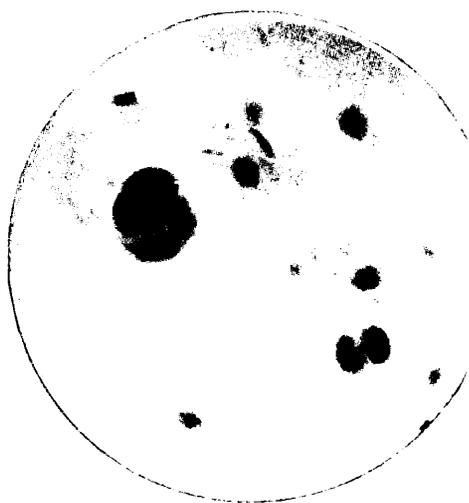


Рис. 14. Изображение дефекта в тонкой алюминиевой фольге

обращена выпуклостью к падающе-  
му лучу. Если  $d$  очень мало, то

$$f = \frac{f_1 \cdot f_2}{(n-1)(f_1 + f_2)}$$

Для плосковыгнутой линзы формула  
имеет вид:

$$f = - \frac{f_2}{(n-1)}$$

Показатель преломления звуковой  
линзы  $n = \frac{C_{cp}}{C_{л}}$  может быть как

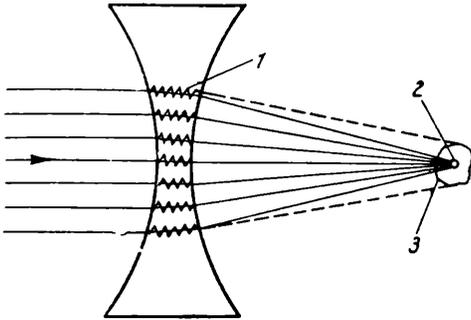


Рис. 4. Схема прохождения ультра-  
звуковых лучей через линзу, изготов-  
ленную из упруго-неоднородного мате-  
риала:

1 — искаженная траектория; 2 — кружок  
Эри; 3 — область диффузионного рассеяния

меньше, так и больше единицы и ле-  
жать в значительных пределах<sup>1</sup>. Если  
линза должна работать в жидкой  
среде, например, в воде или в керо-  
сине, то для изготовления собира-  
тельной линзы могут служить раз-  
личные твердые материалы (см. таб-  
лицу):

Величина показателей преломления линз  
из различных материалов

Материал линзы	Удельный вес	$C_{л} \times 10^{-5}$ , м/сек	Показатель преломления $n$	
			среда — вода ( $C_{cp} = 1500$ м/сек)	среда — керо- син ( $C_{cp} = 1348$ )
Алюминий	2,65	6,22	0,24	0,22
Плексиглас	1,8	2,8	0,54	0,48
«Идеал»	0,25	7,0	0,21	0,19
Полистирол	1,1	2,67	0,57	0,51
Электрон	1,8	4,93	0,30	0,27
Мрамор	1,95—2,82	3,81	0,40	0,35

<sup>1</sup> Здесь  $C_{л}$  и  $C_{cp}$  — скорости распро-  
странения ультразвука в линзе и окру-  
жающей ее среде, соответственно.

### Практическое применение ультразвукового микроскопа

Ультразвуковой микроскоп позво-  
ляет определять с большой точно-  
стью качество металлических покры-  
тий, нанесенных на поверхность пьезо-  
кварцевой пластинки. Для этого  
исследуемая пластинка помещается  
в ультразвуковой микроскоп и слу-  
жит излучателем ультразвуковых  
волн, поле которых наблюдается.  
Все неровности и дефекты покрытия,  
увеличенные в несколько раз, оказы-  
ваются видимыми на экране. Напри-  
мер, хорошо регистрируются не обна-  
руживаемые при внешнем осмотре  
мельчайшие отслоения металличе-  
ского слоя от кварцевой пластинки.  
На рис. 5 показано изображение не-  
больших областей отслоения сере-  
бряного покрытия от поверхности  
кварцевой пластинки.

Упругие неоднородности, залега-  
ющие внутри кварцевого кристалла  
и недоступные для распознавания их  
с поверхности, например различного  
типа двойники, также могут быть  
выявлены с помощью ультразвуко-  
вого микроскопа. На рис. 6 показано  
изображение границы, отделяющей  
двойниковую область от монокри-  
сталльной.

На рис. 7 показано изображение  
растворения кристалликов лимонной  
кислоты, помещенных в жидкую сре-  
ду. Вначале изображение кристалли-  
ков имело резкое очертание, через  
некоторое время, по мере развития  
процесса растворения, резкость очер-  
таний кристалликов нарушалась.

На рис. 8 показано изображение  
растекающейся тонкой пленки лака.  
Микрокапля лака на конце тонкой  
стеклянной палочки опускалась в  
керосин на некоторую глубину, где  
и растекалась в поле ультразвуково-  
го луча.

### Получение выпуклого изображения

Ультразвуковой микроскоп, даю-  
щий изображение предметов по тре-  
тьему методу, позволяет получить  
на экране выпуклое изображение  
предметов. В этом случае на ровной  
поверхности жидкости под действи-  
ем ультразвука образуются выпукло-  
сти. На рис. 9 показано изобра-

жение слова «Москва», составленного из букв, сделанных из тонкой проволоки.

Ультразвуковое поле чрезвычайно чувствительно к мельчайшим неоднородностям в среде. Граница двух жидких сред, отличающихся на ничтожную величину по волновым сопротивлениям, дает уже заметное отклонение ультразвуковых лучей и становится видимой на экране микроскопа. Если в небольшой области жидкую среду нагреть на несколько градусов выше окружающей среды, то потоки, распространяющиеся от мест с большей температурой, будут также очень хорошо видны на экране. Таким путем можно наблюдать в любой среде (прозрачной и непрозрачной для света) тепловые потоки подобно тому, как это делается в настоящее время с помощью метода Теплера в прозрачных средах. На рис. 10 отчетливо видны тепловые потоки в керосине, исходящие от небольших областей. Для наблюдения распространения тепла в жидкой среде источником тепла служила тонкая металлическая проволочка, подогреваемая электрическим током.

Чем больше разница в упругих свойствах рассматриваемых сред, тем резче будут в микроскопе наблюдаться их границы. Пузырьки

воздуха в жидкой среде особенно отчетливо видны на экране. Таким путем можно изучать процесс электролиза в водной среде, наблюдая за изображением газовых пузырьков, выделяющихся на электродах. Можно также изучать явление кавитации, наблюдая образование газовых пузырьков.

На рис. 11 показано изображение нескольких капель воды, помещенных в керосин. Как видно из рисунка, капельки воды приняли форму сфер и устойчиво сохраняют ее. Так как прозрачность капель воды и керосина примерно одинакова, то с помощью обычных световых методов получить их изображение не удастся, а в ультразвуковом микроскопе они отчетливо видны.

Ультразвуковой микроскоп найдет также широкое применение в ультразвуковой дефектоскопии металлов для получения видимого изображения дефектов в металлах. На рис. 12 показано изображение дефекта в металле на глубине 600 мм.

На рис. 13 показано изображение дефекта в стальной отливке на глубине 110 мм. Средний диаметр дефекта ~4 мм.

На рис. 14 показано изображение дефектов в тонкой алюминиевой фольге.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Соколов, Электрические нахрихтен техник, 6, 11 (1929).
2. С. Я. Соколов, Заводская лаборатория, IV, 4, 527 и 12, 1468 (1935).
3. С. Я. Соколов, Журнал технической физики, 11, 6, 1 (1935).
4. С. Я. Соколов, Успехи физических наук, 40, 1, 3 (1950).
5. С. Я. Соколов, Журнал технической физики, XXI, 8, 927 (1951).
6. С. Я. Соколов, Доклады Академии наук СССР, т. 64, 3, 333 (1949).
7. С. Я. Соколов, Доклады Академии наук СССР, 59, 5, 883 (1948).
8. С. Я. Соколов, Авторское свидетельство № 49426, кл. 42 (1936).
9. Л. Д. Розенберг, Звуковые фокусирующие системы, Изд. АН СССР (1949), Труды комиссии по акустике АН СССР, 6, стр. 114 (1951).
10. Б. Л. Тартаковский, Доклады Академии наук СССР, 69, 1, 29 (1949).

Ю. С. ТЕРМИНАСОВ

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ УСТАЛОСТИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРАКТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

Явление разрушения металлов под действием знакопеременной нагрузки изучается уже много лет. Имеются многочисленные работы, посвященные применению механических методов для определения предела усталости и выяснению различных вопросов, связанных с разрушением металлов от усталости. Однако только с появлением рентгенографических работ вопрос о механизме разрушения металлов от усталости начал рассматриваться более углубленно. Это вполне понятно, так как только рентгенографические методы позволяют выявить явления, которые происходят в кристаллической атомной решетке металлов в процессе их знакопеременной деформации.

Уже более десяти лет внимание рентгенографов привлекает вопрос о механизме развития остаточных напряжений второго и третьего рода при усталости металлов [1—8]. Работы, проведенные в этой области, ставили целью установить рентгенографический критерий усталости металлов и тем самым дать в руки практических работников надежное средство для решения вопросов, связанных с прочностью изделий. Поэтому работы последних 10—15 лет, выполненные различными исследователями, посвящены, прежде всего, изучению остаточных напряжений второго рода; в более поздних работах изучались остаточные напряжения третьего рода, развивающиеся в металле, находящемся под действием знакопеременной нагрузки.

Таким образом, установление рентгенографического критерия усталости невозможно без детального изучения механизма изменений, происходящих в кристаллической атомной решетке металла, подвергнутого воздействию знакопеременных нагрузок.

Работы иностранных исследователей не дали положительного резуль-

тата в установлении рентгенографического критерия усталости, а только привели к ряду противоречивых данных. Гаф и Вуд [6] показали, что на рентгенограммах, полученных с образцов мягкой стали, наблюдаются изменения в интерференционной картине, если исследуемый образец достиг предела усталости. При нагрузках же, не достигающих предела усталости, никакого изменения в интерференционной картине на рентгенограмме не обнаруживается. Рентгенографически это проявляется в том, что отдельные точки, расположенные на интерференционном кольце, дробятся, а затем вытягиваются вдоль дуги и соединяются непрерывной линией. Таким образом авторы считали, что по изменению вида интерференционных точек можно судить о том, достиг ли металл предела усталости, так как при напряжениях цикла ниже предела усталости упомянутых изменений в интерференционной картине на рентгенограммах не получалось.

При проведении своих работ авторы не занимались исследованием остаточных напряжений третьего рода, однако они обратили внимание на то обстоятельство, что приложение циклических напряжений выше предела усталости показало заметное уменьшение интенсивности интерференционных линий на рентгенограмме. Установленный авторами рентгенографический критерий усталости по изменениям, наступающим в интерференционной картине, соответствующей переходу металла в область опасных напряжений, не может быть признан однозначным и удачным, так как полученные рентгенограммы были ими сняты с металлов, имеющих крупнозернистое кристаллическое строение. Если бы даже этот критерий оказался правильным для таких металлов, то он не мог бы быть применен к метал-

лам, имеющим любые размеры кристаллических зерен.

Рентгенографический критерий усталости металлов, о котором в своих работах пишут Гаф и Вуд, был опровергнут работами Баррета [7] и работой Терминасова и Кагана [2]. Баррет показал, что изменения в кристаллической атомной решетке происходят не только при достижении металлом предела усталости, но и ниже его.

Работа Терминасова и Каган была посвящена исследованию механизма разрушения рельсовой стали сорта М7М от усталости. При этом было установлено отсутствие дискретного перехода от напряжений ниже предела усталости к напряжениям выше предела усталости. Изменения рентгенографической картины имеют место и при напряжениях цикла, лежащих ниже предела усталости, и заключаются в измельчении некоторых наиболее неблагоприятно ориентированных кристаллитов. При напряжениях цикла ниже предела усталости на  $1,2 \text{ кг/мм}^2$  (предел усталости равнялся  $23,2 \text{ кг/мм}^2$ ) в стали возникают остаточные напряжения второго рода, вызывающие размытие интерференционных линий на рентгенограмме. Поэтому нет дискретного пере-

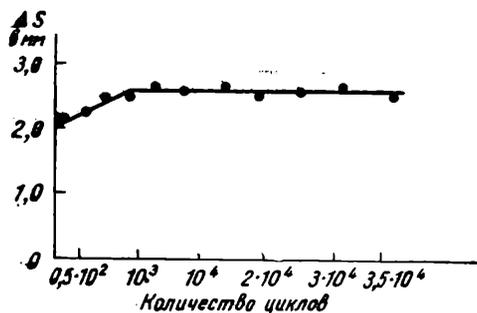


Рис. 1. Зависимость ширины линии  $K_{\alpha}$  дублета от количества циклов при напряжении цикла  $22 \text{ кг/мм}^2$

хода (рис. 1) от рентгенографической картины при исследовании остаточных напряжений второго рода для образцов металла, подвергнутого циклической нагрузке при напряжении цикла ниже предела усталости, к картине на рентгенограмме, которая соответствует состоянию кристаллической атомной решетки об-

разца металла, напряжение цикла для которого достигло предела усталости (рис. 2). Ни искажения в интерференционной картине, заключающиеся в дроблении и изменении формы отдельных точек, ни развитие

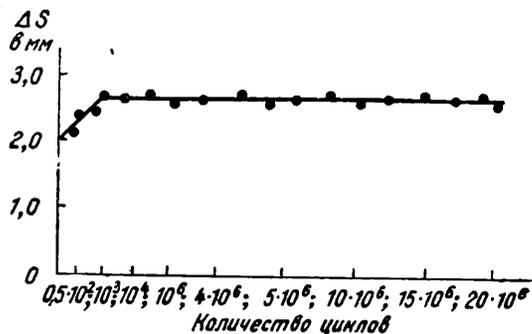


Рис. 2. Зависимость ширины линии  $K_{\alpha}$  дублета от количества циклов при напряжении цикла  $23,2 \text{ кг/мм}^2$

остаточных напряжений второго рода не могут служить рентгенографическим критерием усталости металлов. Все эти выводы привели исследователей к мысли о необходимости провести рентгенографическое исследование остаточных напряжений третьего рода, несомненно развивающихся в процессе усталости металлов.

Первой работой, посвященной рентгенографическому исследованию остаточных напряжений третьего рода при усталости металлов, явилась работа Ивероной и Костецкой [1]. Авторы установили, что процесс усталости металла вызывает не только раздробление кристаллических зерен, но и искажение их кристаллической атомной решетки. Эти искажения заключаются в возникновении остаточных напряжений третьего рода. В своей работе авторы исследовали рельсовую сталь, из которой были изготовлены образцы, имеющие выточки для фиксации места излома. Нагружались образцы при напряжении цикла  $26 \text{ кг/мм}^2$ , несколько превышающем предел усталости для выбранной стали. Рентгенограммы получались по методу обратного отражения при использовании излучения кобальта.

Изменение величины остаточных напряжений третьего рода определялось по изменению отношения

интенсивности интерференционных линий (310) и (220).

Авторы установили, что отношение интенсивностей указанных линий заметно убывает с возрастанием числа циклов. В результате проведенной работы авторы высказали совершенно правильную мысль, что отношение интенсивностей двух интерференционных линий может служить мерой приближения образца к моменту излома. Это положение получило подтверждение и развитие в дальнейших работах по рентгенографическому исследованию усталости металлов. Герцикен и Дехтяр [3] в качестве объекта исследования выбрали хромоникелевую сталь. Образцы испытывались на растяжение — сжатие при нагрузке выше вибрационной прочности до момента излома образца. Использовалась рентгеновская трубка с железным излучением, и на рентгенограммах фиксировались интерференционные линии (112) и (220).

Авторы установили факт локальности явления усталости, показав, что максимальные остаточные напряжения третьего рода сконцентрированы в месте излома образца и распространяются на расстоянии до 20 мм от места излома, затем уменьшаются и на расстоянии 40 мм от места излома образца совсем исчезают.

Систематические рентгенографические работы в области усталости металлов проводила Виккер [4, 5], исследовавшая образцы из мягкой стали (0,10% С). Для фиксации места излома на образцах делалась кольцевая выточка шириной, равной диаметру пучка рентгеновских лучей. Образцы испытывались знакопеременным изгибом. Рентгенограммы снимались после каждых  $1,5 \cdot 10^5$  циклов. Применялось излучение кобальта.

Влияние циклической работы образца на изменение количества внутренней энергии металла оценивалось по изменению отношения интенсивностей интерференционных линий (310) и (220), определяемого по микрофотограммам.

Виккер пришла к заключению, что наибольшее значение для рас-

крытия природы усталостного разрушения и внутреннего механизма усталости имеют наблюдения за изменением интенсивности интерференционных линий на рентгенограммах, что выявляет наличие и величину остаточных напряжений третьего рода, т. е. устанавливает изменения во взаиморасположении отдельных атомов в кристаллической решетке.

Виккер наблюдала нарастание остаточных напряжений третьего рода при циклических напряжениях выше предела усталости и только у того места, или у тех мест, в которых в дальнейшем развивается трещина усталости. При циклических напряжениях ниже предела усталости изменений в интенсивности интерференционных линий автором не наблюдалось.

Таким образом, Виккер установила, что по изменению интенсивности интерференционных линий, полученных на рентгенограмме, снятой с образца, подвергнутого циклическим напряжениям выше предела усталости, можно установить рентгенографический критерий усталости.

Все исследования Виккер проводила при напряжениях цикла выше предела усталости. Исследований, которые позволили бы установить изменение интенсивности интерференционных линий при напряжении цикла, точно соответствующем пределу усталости, ею не проводилось.

На основании своих работ Виккер пришла к заключению, что методика измерения отношения интенсивностей двух интерференционных линий может быть с успехом применена к исследованию усталостного процесса металлов, если они до испытания на усталость не проходили обработки, вызывающей предварительный наклеп. Значительно менее отчетливые показания, как указывает Виккер, дает эта методика при исследовании усталости предварительно слабо наклепанной стали растяжением. Объясняется это тем, что наклеп при слабых степенях пластической деформации крайне неоднородно распределен в объеме материала. Рентгенографический же метод характеризует наибольшие искажения решетки, но не их плотность, т. е. не

относительный объем, фактически претерпевший деформацию. В результате этого оказывается, что измерение интенсивности линий рентгенограммы может быть одним и тем же для относительной деформации, лишь не намного превышающей предел упругости, для деформации, отвечающей пределу текучести, и для деформации, отвечающей пределу прочности при растяжении. Этот факт, установленный Виккер экспериментально, может быть объяснен тем, что, пока в металле полностью не израсходованы все возможные плоскости легкого сдвига, интенсивность деформации по этим плоскостям остается постоянной. Меняется лишь число плоскостей сдвига. По мнению Виккер, изменение интенсивности интерференционных линий рентгенограммы дает не полную характеристику напряженного состояния, а лишь отражает интенсивность остаточных напряжений по плоскостям сдвига.

Сравнение поведения металла, предварительно наклепанного растяжением до напряжений: а) немного превышающих предел упругости, б) напряжений, равных пределу текучести и в) равных пределу прочности, показывает, что, несмотря на одинаковую для них относительную интенсивность интерференционных линий при деформации до циклического нагружения, изменение этой относительной интенсивности в процессе циклического нагружения оказывается совершенно различным. Для образцов, предварительно растянутых при напряжениях, незначительно превышающих предел упругости, и напряжениях, равных пределу текучести, изменение относительной интенсивности интерференционных линий имеет тот же характер, что и для предварительно наклепанного материала. Наоборот, в образцах, предварительно наклепанных растяжением до предела прочности, при циклической нагрузке практически не наблюдается изменения величины относительной интенсивности интерференционных линий. Это объясняется тем, что ввиду неоднородности наклепа при растяжении процесс усталости мог проис-

ходить по объемам, не затронутым предварительной пластической деформацией. Возможно, что имеет место наложение одного процесса на другой, а именно — нарастание искажений по одним плоскостям и рассасывание их по другим. Таким образом, Виккер пришла к заключению, что наблюдение за изменением интенсивности интерференционной линии рентгенограммы может быть успешно использовано не только для качественной, но и для количественной оценки нарастания усталости предварительно наклепанного металла. Для материала же слабо, а следовательно, неоднородно наклепанного этот метод уже оказывается недостаточным.

Детальное исследование остаточных напряжений третьего рода, развивающихся в кристаллической атомной решетке металла при его циклической деформации, провел Терминасов [8], поставив в своей работе целью установить рентгенографический критерий усталости металлов, поскольку, как указывалось выше, ни по остаточным напряжениям второго рода, ни по дроблению кристаллитов такой критерий установить не удалось. Несмотря на то, что Виккер наблюдала изменение отношения интенсивности интерференционных линий для образцов стали, подвергнутых испытанию при циклических нагрузках выше предела усталости, она не исследовала ту же картину при напряжениях цикла, соответствующих пределу усталости. Поэтому представляло большой интерес установить, происходит ли изменение отношения интенсивности интерференционных линий на рентгенограмме, полученной с образца, достигшего предела усталости.

В работе Терминасова [8] была использована рельсовая сталь марки М7М. Применялась методика определения остаточных напряжений третьего рода, позволяющая получать на одной пленке до одиннадцати рентгенограмм, используя секторную цилиндрическую кассету. Об изменениях остаточных напряжений третьего рода автор судил по измене-

нию отношения интенсивности интерференционных линий (310) и (220) при рентгенографировании в кобальтовом излучении. Одновременно измерялась и зависимость ширины линии (310) от числа циклов для напряжений цикла ниже предела усталости на  $1,2 \text{ кг/мм}^2$ , а затем при напряжениях цикла, соответствующих пределу усталости, а также лежащих выше предела усталости.

На рис. 3 представлена графически зависимость отношения интенсивностей интерференционных линий (310) и (220) от количества циклов

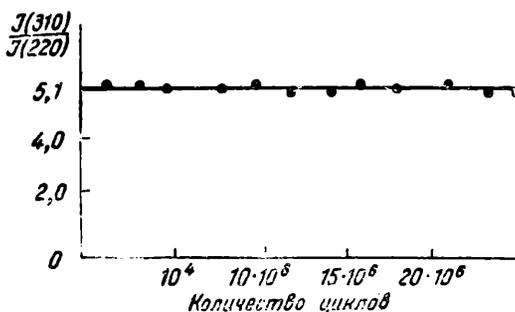


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей  $I(310)/I(220)$  от количества циклов при напряжении цикла  $22 \text{ кг/мм}^2$

при напряжении цикла  $22 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. не достигающем предела усталости на  $1,2 \text{ кг/мм}^2$ . Из рассмотрения упомянутого графика видно, что отношение интенсивностей  $I(310)/I(220)$ , при нуле циклов равно 5,1 (недеформированный образец), сохраняется на протяжении всех испытаний.

Следовательно, обнаружить остаточные напряжения третьего рода в атомной решетке металла, подвергнутого циклическим испытаниям при напряжении цикла на  $1,2 \text{ кг/мм}^2$  ниже предела усталости, не удалось. Зависимость отношения интенсивностей  $I(310)/I(220)$  от числа циклов при напряжении цикла  $23,2 \text{ кг/мм}^2$  (равном пределу усталости) приведена на рис. 4. Сравнивая рис. 4 и 3, можно заметить резкое различие между ними. При напряжении цикла ниже предела усталости никаких изменений в интенсивности интерференционных линий

обнаружить нельзя, вплоть до колоссального числа циклов, достигающих  $25 \cdot 10^6$ . Совершенно другая картина наблюдается при напряже-

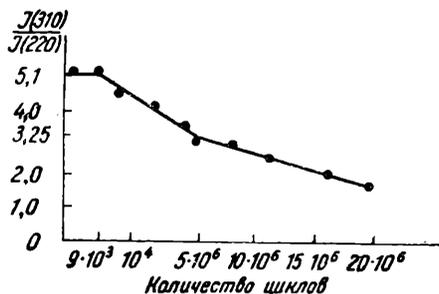


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей  $I(310)/I(220)$  от количества циклов при напряжении цикла  $23,2 \text{ кг/мм}^2$

нии цикла, достигшего предела усталости.

На протяжении первых 9000 циклов никаких изменений в интенсивности интерференционных линий заметить нельзя. Но как только количество циклов достигло указанной цифры, наблюдается резкое падение относительной интенсивности интерференционных линий. Значение  $I(310)/I(220)$ , равное для недеформированного образца 5,1, сразу же падает до 3,25, и это падение продолжается по мере увеличения числа циклов. При достижении образцом  $20 \cdot 10^6$  циклов оно принимает значение 2,20, т. е. отношение интенсивности интерференционных линий снижается по сравнению с исходным (недеформированным) состоянием образца примерно на 60%.

Такие результаты получились для большой серии образцов. На основании этих результатов можно сделать весьма важный вывод. Рентгенографическим критерием усталости может служить изменение интенсивности интерференционных линий, которое наблюдается *только* при достижении металлом предела усталости.

Дальнейшие исследования были проведены на образцах, подвергавшихся циклическим нагружениям при различных напряжениях цикла, начиная от 24 и до  $35 \text{ кг/мм}^2$  при различных количествах циклов.

В результате большого количества исследований подтвердилась та же картина, которая наблюдалась при напряжениях цикла, достигших предела усталости, с той только разницей, что чем выше поднималось напряжение цикла по сравнению с пределом усталости, тем при меньшем числе циклов происходило падение отношения интенсивности интерференционных линий. Приведенная на рис. 5 кривая, изображающая зависимость отношения интенсивности

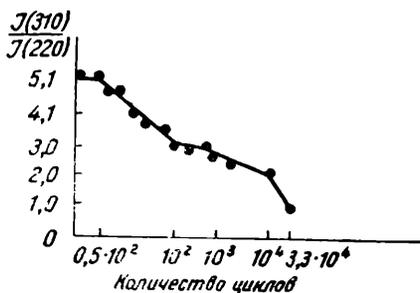


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивностей  $I(310)/I(220)$  от количества циклов при напряжении цикла  $35 \text{ кг/мм}^2$

$I(310)/I(220)$  количества циклов при напряжении  $35 \text{ кг/мм}^2$ , подтверждает явление, которое было установлено при напряжении цикла, равном пределу усталости. Отличие заключается лишь в том, что для упомянутого случая падение отношения интенсивности  $I(310)/I(220)$  имело место только после того, как образец прошел 9000 циклов, а при рассматриваемом напряжении цикла  $35 \text{ кг/мм}^2$  падение интенсивности тех же интерференционных линий наблюдается после прохождения образцом всего 500 циклов. При этом относительная интенсивность интерференционных линий снижается с  $I(310)/I(220) = 5,1$  для недеформированного образца до  $I(310)/I(220) = 1,30$  для образца, испытавшего  $3,3 \cdot 10^4$  циклов, что привело данный образец к излому. В этом случае интенсивность линий снизилась на 80% по сравнению с исходным состоянием.

Представляло интерес выяснить вопрос о том, на какое расстояние от трещины излома распространяются все те искажения кристалличе-

ской атомной решетки, которые были обнаружены в результате проведенных экспериментов. Детальное изучение этого вопроса показало, что расстояние находится в пределах 5 мм по обе стороны от трещины излома.

Представляет большой интерес применить установленный рентгенографический критерий усталости для практических целей.

Этот вопрос может быть решен следующим способом.

Прежде всего необходимо иметь рентгенограмму, полученную с недеформированного образца, чтобы знать, какое численное значение имеет отношение интенсивности двух получающихся на рентгенограмме интерференционных линий.

Для этого рентгенограмма должна быть промикротофотометрирована.

Затем рентгенографированию надо подвергнуть тот образец, в котором требуется определить, достиг ли он предела усталости в процессе эксплуатации. Полученная с такого образца рентгенограмма должна быть также промикротофотометрирована и должно быть найдено отношение интенсивности тех же двух интерференционных линий. Если сравнить полученное отношение интенсивностей с исходным, то, зная, что падение интенсивности интерференционных линий является показателем перехода образца за предел усталости, можно сделать заключение о том, находится ли образец в опасном для дальнейшей эксплуатации состоянии. Исследуемым образцом может служить любая металлическая деталь небольших размеров, укрепленная в рентгеновской камере для обратной съемки. Если же деталь больших размеров и в указанной рентгеновской камере не может быть приспособлена для рентгенографирования, то исследования подобного рода окажутся возможными только тогда, когда будут выпущены переносные рентгеновские аппараты для структурного анализа, которые позволят провести исследование вышеуказанным способом.

Таким образом, на основании обзора работ, посвященных установле-

нию рентгенографического критерия усталости, мы видим, что иностранным ученым не удалось установить этот критерий, который в настоящее время установлен трудами советских ученых.

Все изложенное позволяет сделать следующие выводы:

1. Рентгенографический критерий усталости металла не может быть установлен на основании исследования остаточных напряжений второго рода, так как рост этих напряжений имеет место и при напряжениях цикла ниже предела усталости.

2. Затрачиваемая энергия при циклической деформации образца, пос-

ле достижения максимальной величины остаточных напряжений второго рода, расходуется на создание остаточных напряжений третьего рода.

3. Остаточные напряжения третьего рода не обнаруживаются при напряжениях цикла ниже предела усталости.

4. Рентгенографическим критерием усталости является резкое уменьшение интенсивности интерференционных линий на рентгенограмме, соответствующее появлению остаточных напряжений третьего рода, имеющему место только при достижении металлом предела усталости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иверонова и Костецкая, Журнал технической физики, X, 4 (1940).
2. Терминасов и Каган, Журнал технической физики, X, 11 (1940).
3. Герцрикен и Дехтяр, Журнал технической физики, VIII, 20 (1938).
4. Виккер, Журнал технической физики, X, 16 (1940).
5. Виккер, Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов, МАШГИЗ (1949).
6. Гаф и Вуд, Просидинг Роял Сосайти, 154 (1936); 165 (1937); 198 (1938).
7. Баррет, Метел энд Элойз, 5, 170 (1934); Метел Прогресс, 32, 677 (1938).
8. Терминасов, Журнал технической физики, XVIII, 4 (1945).

Ю. А. КОНЦЕВОЙ и М. М. УМАНСКИЙ

### МОНОХРОМАТИЗАЦИЯ Mo-K<sub>α</sub>- ИЗЛУЧЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМ ФИЛЬТРОМ

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

При многих рентгеноструктурных исследованиях требуется монохроматическое излучение. Наиболее прост метод монохроматизации характеристического рентгеновского излучения посредством селективно поглощающих фильтров. Но селективно поглощающие фильтры мало ослабляют коротковолновую часть спектра. Этот недостаток обычно рекомендуют уменьшать путем применения возможно низких напряжений [1, 2, 3], что приводит, однако, к резкому падению интенсивности и соответствующему возрастанию экспозиции.

Целью настоящей работы являлся подбор материалов и условий съемки для комбинированного фильтра,

который позволил бы получать при более высоком напряжении достаточно интенсивное K<sub>α</sub>-излучение, очищенное как от K<sub>β</sub>, так и от жесткого белого излучения.

Комбинированный фильтр должен состоять из двух веществ: у одного из них скачок поглощения должен лежать между K<sub>α</sub> и K<sub>β</sub>, а у другого — в коротковолновой части спектра. Назначение первого — отфильтровывать β-излучение, а второго — ослаблять коротковолновую часть тормозного спектра. При выборе второго вещества должно выполняться следующее условие: коэффициент поглощения в значительном спектральном интервале коротковол-

новой части спектра должен быть больше, чем коэффициент поглощения для  $K_{\alpha}$ -излучения. Рассмотрение коэффициентов поглощения различных веществ [4] показывает, что для хромового, железного, медного излучения двойной комбинации фильтр применять невозможно ввиду невыполнимости последнего требования. Для молибденового излучения этому требованию удовлетворяют серебро, олово и палладий. Наиболее целесообразно применение серебряного фильтра в комбинации с основным фильтром из циркония или ниобия. Серебряный фильтр не только поглощает коротковолновое излучение, но и сглаживает скачок чувствительности фотоэмульсии при  $0,485 kx$ , т. е. дает снимок более ровный по плотности почернения.

Для характеристического излучения обычно указывается [5]:

$$I = B (U - U_{кр})^2, \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность характеристического излучения;  $U$  — напряжение, приложенное к трубке;  $U_{кр}$  — критическое напряжение возбуждения К-серии;  $B = const$ .

Эта формула справедлива приблизительно до значений  $U = 4 U_{кр}$ , в дальнейшем рост интенсивности замедляется.

Определим «эффективную» интенсивность характеристического излучения для полуволнового аппарата, у которого

$$U = U_{max} \sin \omega t. \quad (2)$$

Если обозначить интенсивность характеристического излучения в момент времени  $t$  —  $I_t$ , то, подставляя выражение (2) в формулу (1), получим:

$$I_t = B U_{max}^2 \left( \sin \omega t - \frac{U_{кр}}{U_{max}} \right)^2.$$

Очевидно,  $I_t$  отлично от нуля только для тех моментов времени, когда напряжение выше критического.

Среднее значение интенсивности характеристического излучения за период изменения  $U$  для одноконтронного аппарата равно:

Составим отношение

$$\frac{I_{\text{эф}}}{I_{\text{пост}}} = f \left( \frac{U_{max}}{U_{кр}} \right), \quad (4)$$

где  $I_{\text{пост}}$  — интенсивность характеристического излучения при постоянном напряжении  $U_{max}$ , приложенном к трубке.

На рис. 1 дано графическое выражение соотношений (3) и (4). Резкое падение интенсивности характеристического излучения при  $U_{max} \rightarrow U_{кр}$  для полуволнового аппарата

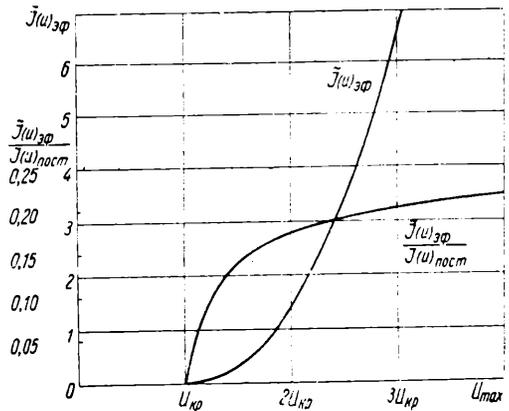


Рис. 1. Зависимость  $I_{\text{эф}}$  и  $\frac{I_{\text{эф}}}{I_{\text{пост}}}$  от  $U_{max}$

по сравнению с аппаратом постоянного напряжения объясняется тем, что характеристическое излучение возникает лишь при значениях напряжения, близких к амплитудным значениям напряжения на трубке. Кривые (рис. 1) показывают нецелесообразность употребления низкого напряжения, равного 1,5 критического, при работе на полуволновом аппарате.

Определение эффективного тормозного спектра для полуволнового аппарата было проведено К. К. Аглинцевым [6]. Излучение трубки, работающей на полуволновом аппарате, мягче, чем трубки, работающей на постоянном напряжении. Особенно сильно ослабляется коротковолновый край спектра (рис. 2).

$$I_{\text{эф}} = \frac{B}{2\pi} \left[ \left( U_{кр}^2 + \frac{1}{2} U_{max}^2 \right) \left( \pi - 2 \arcsin \frac{U_{кр}}{U_{max}} \right) - 3 U_{кр} U_{max} \cos \arcsin \frac{U_{кр}}{U_{max}} \right] \quad (3)$$

Для выбора оптимальных условий съемки были построены, на основании литературных данных [4, 5, 6],

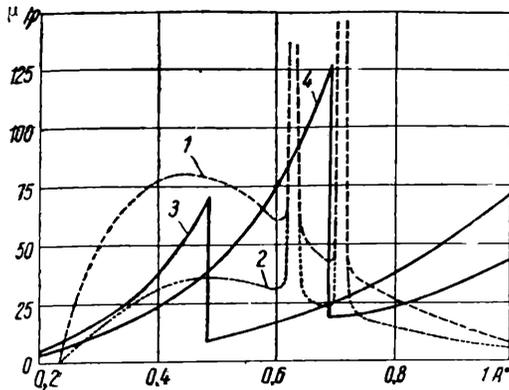


Рис. 2. Спектральное распределение интенсивности излучения молибдена при 53 кВ при работе на постоянном напряжении и на полуволновом аппарате и зависимость коэффициентов поглощения серебра и циркония от длины волны:

1 — при использовании постоянного напряжения; 2 — при работе на полуволновом аппарате; 3 — коэффициент поглощения серебра; 4 — коэффициент поглощения циркония

кривые спектрального распределения интенсивности излучения молибдена при разных фильтрах, разном напряжении на трубке, а также в

чая напряжения 53 кВ подсчет ведется при двух предположениях: 1) наличие циркониевого фильтра удвоенной толщины (0,0066 см); 2) наличие комбинированного фильтра — циркониевого, двойной толщины (0,0066 см) и серебряного толщиной 0,0014 см. Далее по полученным «эффективным спектрам» с учетом спектральной чувствительности фотопленки определялось приблизительное распределение плотности почернения фотопленки (рис. 3).

Для сопоставления расчетных данных с экспериментом были получены снимки алюминия в рентгеногониометре КФОР [7]. Этот прибор позволяет разворачивать слоевую линию рентгенограммы вращения так, чтобы на кфорограмме расстояние интерференционного пятна от центра снимка было пропорционально длине волны. Каждое пятно кфорограммы соединяется с центром снимка зачерненной полосой, в которой передается спектральное распределение интенсивности излучения. Рассматривались отражения от плоскостей (111) монокристалла алю-

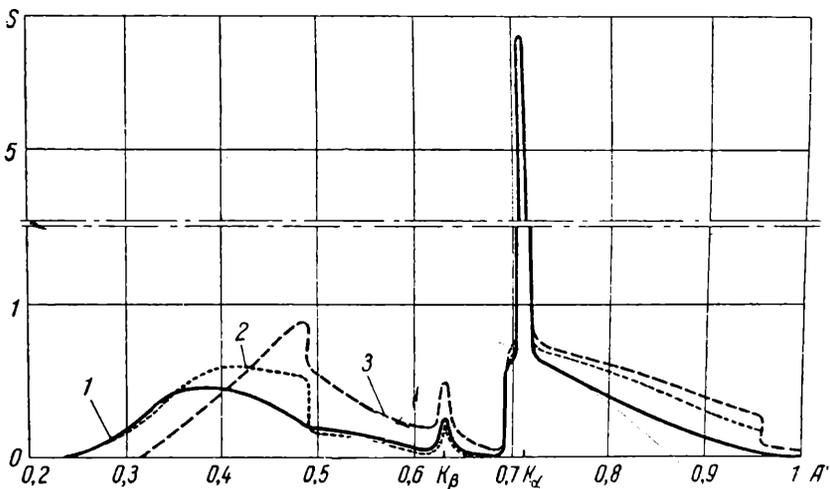


Рис. 3. Спектральное распределение почернения при употреблении различных фильтров:

1 — комбинированный фильтр (Ag 0,0014 см и Zr 0,0066 см), напряжение 53 кВ; 2 — Zr 0,0066 см, напряжение 53 кВ; 3 — Zr 0,0033 см, напряжение 40 кВ

случае работы на «полуволновом» аппарате. Для учета влияния фильтров принималось, что при напряжении 40 кВ один циркониевый фильтр ( $ZrO_2$ , расчетная толщина металла 0,0033 см) ослабляет интенсивность  $K_\alpha$ -излучения в 1,5 раза. Для слу-

миния, вращающегося вокруг направления [110].

Работа проводилась на аппарате УРС-70 с трубкой БСВ-4 с молибденовым анодом с окошками, пропускающими мягкое излучение. Чтобы исключить влияние условий

проявления, после фотографирования при выбранном режиме и фильтре кассета с пленкой поворачивалась (при неподвижном кристалле) на угол  $15^\circ$  вокруг своей оси и производился другой снимок на ту же пленку, но при другом режиме и другом фильтре. При этом получающиеся за счет белого излучения полосы и пятна характеристического излучения одного снимка попадали

(см. рис. 3) подтверждает вывод о целесообразности применения комбинированного цирконий-серебряного фильтра для молибденового излучения при напряжении до 54 кв. Снимок при 60 кв показал, что при таком напряжении цирконий-серебряный фильтр уже не дает достаточно хорошей монохроматизации.

Снимок при 54 кв при употреблении циркониевого (0,0066 см) и

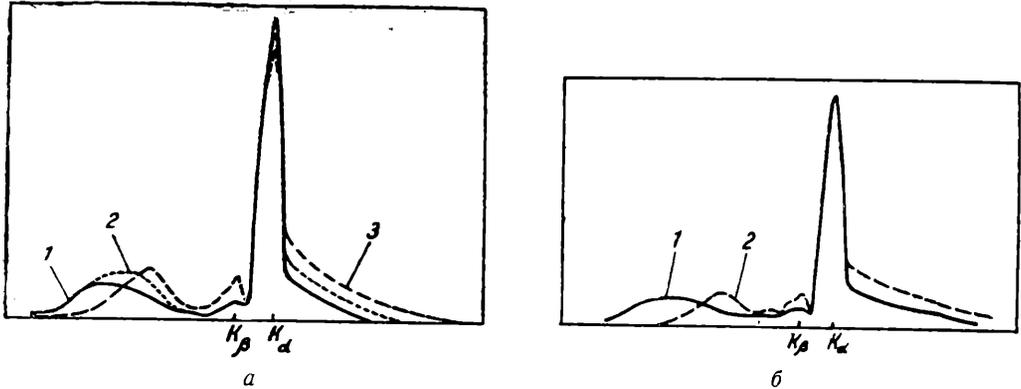


Рис. 4. Кривые фотометрирования снимков:

- а) 1 — Ag (0,0014 см) и Zr (0,0066 см), напряжение 54 кв; 2 — Zr (0,0066 см), напряжение 53 кв; 3 — Zr (0,0033 см), напряжение 40 кв;  
 б) 1 — Ag (0,0026 см) и Zr (0,0066 см), напряжение 54 кв; 2 — Zr (0,0033 см), напряжение 36,5 кв

в промежутки другого снимка. Полученные снимки визуально сравнивались между собой и фотометрировались. Сравнение микрофотограмм (рис. 4, а) с расчетными кривыми

серебряного (0,0026 см) фильтров оказался лучшим, чем снимок при 36 кв с одним циркониевым фильтром при одинаковой экспозиции (рис. 4, б).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Глокер, Рентгеновские лучи и испытание материалов, ГТТИ (1932).
2. Мюллер, АТМ, март, апрель, 74—11, 74—12 (1951).
3. Я. С. Уманский, А. К. Трапезников и А. И. Китайгородский, Рентгенография, Машгиз (1951).
4. Ландольт-Бернштейн, Физика лише-хемише табелен, I и II (1931).
5. И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Рентгено-спектральный анализ, ГОНТИ НКТП (1939).
6. К. К. Аглинцев, Дозиметрия понижающих излучений, ГТТИ (1950).
7. М. М. Уманский, Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов, Машгиз (1949).

И. Г. ДЕМЬЯНИКОВ

## К ВОПРОСУ О КОНТРАСТНОСТИ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Казахское геологическое управление)

### Зависимость контрастности спектров от напряжения на трубке

Методы рентгено-спектрального анализа вещества основаны на определении интенсивности спектральных линий той или иной серии, которая пропорциональна количеству атомов определяемого элемента в пробе. При измерении интенсивности линий большую роль играет та контрастность, с которой эти линии проявляются на фоне непрерывного спектра. От контрастности зависит и чувствительность анализа.

Под контрастностью спектров обычно понимают отношение интенсивности линии характеристического спектра к интенсивности непрерывного спектра, измеренной рядом с данной линией. Факторы, влияющие на контрастность рентгеновских спектральных линий, до сих пор исследованы недостаточно. Одним из таких факторов является напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку.

Как известно, спектральная интенсивность непрерывного спектра растет пропорционально избытку напряжения  $(U - U_0)$ , а интенсивность линий характеристического спектра пропорциональна второй степени избытка напряжения  $(U - U_0)^2$ . Здесь  $U$  — потенциал, приложенный к рентгеновской трубке, а  $U_0$  — критический потенциал возбуждения серии или группы линий.

Отношение этих интенсивностей должно расти пропорционально первой степени  $(U - U_0)$  избытка напряжения.

Указанные зависимости являются лишь приближенными. При превышении критического потенциала возбуждения больше чем в три раза интенсивность характеристического спектра возрастает медленнее, чем это следует из вышеприведенных формул. Поэтому приходится экспериментальным путем определять

контрастность спектров в зависимости от напряжения для разных длин волн.

Было установлено<sup>1</sup>, что для медного анода при потенциале, приложенном к рентгеновской трубке до  $3U_0$ , контрастность, т. е. отношение интенсивности характеристического спектра  $I_x$  к интенсивности непрерывного спектра  $I_n$ , быстро увеличивается, после чего возрастание контрастности уменьшается и дальнейшее повышение напряжения считается нецелесообразным.

При работе на коротковолновом спектрографе с изогнутым кристаллом вся область определяемых элементов выходит на спектрограмме в интервале углов около  $9^\circ$ , что соответствует длинам волн от  $\lambda = 0,6$  до  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ .

Для определения наиболее выгодного напряжения, при котором получается максимальная контрастность спектральных линий в указанной области длин волн, в настоящей работе была исследована зависимость  $I_x/I_n$  от напряжения для молибдена ( $Mo$ ,  $K_{\alpha_{1,2}} = 0,7 \text{ \AA}$ ) и цинка ( $Zn$ ,  $K_{\alpha_{1,2}} = 1,4 \text{ \AA}$ ), линии которых располагаются в двух крайних областях спектра, снятого на спектрографе Кошута.

Спектры  $K$  — серии молибдена и цинка снимались с образцов, содержащих  $0,4\%$   $Mo$  и  $0,2\%$   $Zn$ , на коротковолновом фокусирующем рентгеновском спектрографе Института нефти АН СССР. Кристаллом служила пластинка кварца, отражающими плоскостями которой были плоскости призмы  $(10\bar{1}0)$ . Пластинка кварца изгибалась по цилиндрической поверхности радиусом  $1000 \text{ мм}$ . Спектры получались на двухсторонней рентгенопленке Агфа

<sup>1</sup> Е. С. Уннивер, Физикл ревью, 22, 536 (1923).

«супер специальфильм». Напряжение получалось от высоковольтной установки с полуволновым выпрямлением и измерялось шаровыми разрядниками.

При съемке рентгенограмм цинка напряжение было взято 20, 25, 30, 35, 40, 48, 54 и 60 кв; для молибдена — 30, 32, 37, 40, 48, 54 и 59 кв. Ток через трубку поддерживался постоянным — 20 ма. Экспозиция была принята равной 40 мин.

Вещество втиралось в нарифленную поверхность медного антикатада. После каждой съемки антикатод очищался от образовавшегося нагара и во вновь нарифленную поверхность втиралась свежая порция пробы.

Для определения повторяемости результатов снимались 2—3 спектрограммы в одинаковых условиях. Полученные спектрограммы фотометрировались на микрофотометре МФ-2, отсчет производился по логарифмической шкале.

Так как полученные значения фотоплотности лежали в пределах линейной зависимости фотоплотности от интенсивности, то контрастность выражалась отношением  $S_x/S_H$ , где  $S_x$  и  $S_H$  — соответствующие фотоплотности.

В результате проведенной работы получены графики, представленные на рис. 1 и 2.

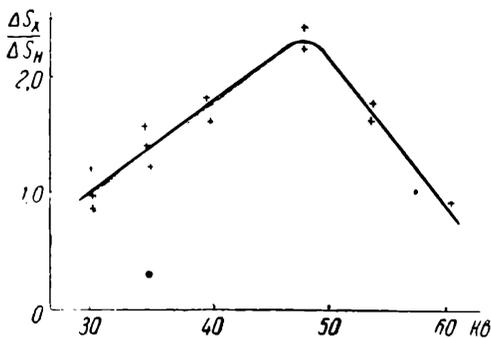


Рис. 1. Зависимость контрастности от напряжения на трубке для цинка

Полученные экспериментальные результаты для одновременной съемки спектров на спектрографе с изогнутым кристаллом в интервале углов Вульфа-Брегга до  $9^\circ$  позволяют сделать следующие выводы:

1. В области длин волн порядка  $1,4 \text{ \AA}$  (критический потенциал возбуждения порядка 10 кв) для получения наибольшей контрастности спектров следует брать пятикратное превышение критического потенциала возбуждения.

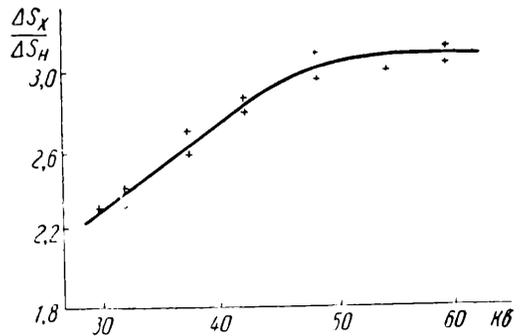


Рис. 2. Зависимость контрастности от напряжения на трубке для молибдена

2. В области длин волн порядка  $0,7 \text{ \AA}$  (критический потенциал возбуждения порядка 20 кв) достаточно взять 2,5-кратное превышение потенциала возбуждения. Дальнейшее повышение потенциала возбуждения не дает существенного выигрыша контрастности.

3. В области длин волн от  $1,4$  до  $0,7 \text{ \AA}$  можно интерполировать потенциал возбуждения между 5- и 2,5-кратным превышением критического потенциала возбуждения, т. е., по видимому, следует брать потенциал возбуждения во всех случаях порядка 50 кв.

### Зависимость контрастности спектров от содержания элементов в пробе

Наряду с исследованием зависимости контрастности рентгеновских спектров от напряжения на рентгеновской трубке была изучена зависимость контрастности различных линий спектра от содержания определяемого элемента в пробе.

В процессе практической работы было обнаружено, что при больших содержаниях тяжелого элемента в пробе рентгено-спектральный анализ дает заниженные результаты. При полужколичественном анализе оценка

содержания производится на глаз, по соотношению почернения линии к почернению непрерывного спектра рядом с линией. Поэтому была изучена зависимость отношения фотоплотности линии к фотоплотности фона рядом с этой линией. Для этого изучения были взяты пробы, содержащие цинк, цирконий и висмут от 0,1 до 30%.

Спектры  $K$  — серии цинка и циркония и  $L$  — серии висмута снимались на указанном выше спектрографе. Напряжение и ток через трубку поддерживались постоянными — 45 кВ и 20 мА соответственно. Время съемки спектров подбиралось так, чтобы не попадать в область насыщения.

Вещество, содержащее от 0,1 и до 30% цинка, циркония или висмута, последовательно втиралось в нарифленную поверхность медного антикатада. После каждой съемки антикатод тщательно очищался. Время от времени очищалась вся трубка.

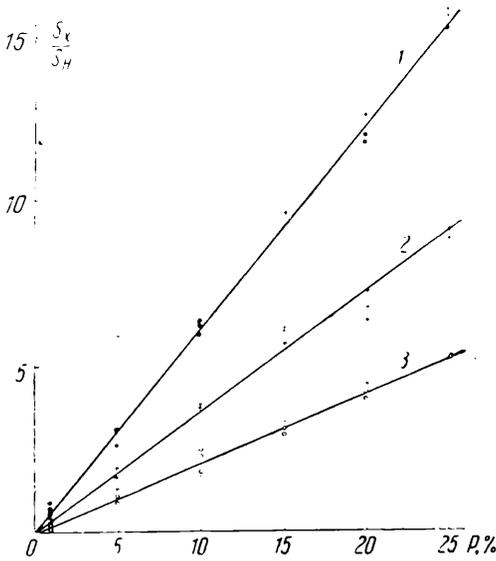


Рис. 3. Зависимость контрастности от содержания цинка в пробе:

1 — для линии цинка  $K_{\alpha_1}$ ; 2 — для линии цинка  $K_{\alpha_2}$ ; 3 — для линии цинка  $K_{\beta_1}$

Для определения повторяемости результатов снимались 2—3 спектрограммы в одинаковых условиях, каждый раз со свежей порции вещества. Полученные спектрограммы фотометрировались на фотометре МФ-2, отсчет производился по логарифмической шкале. В результате

получены графики, представленные на рис. 3, 4, 5.

Приведенные графики показывают следующее. Для цинка линейная зависимость контрастности от содержания элемента в пробе в широком интервале содержаний (от 0,1 до 30%)

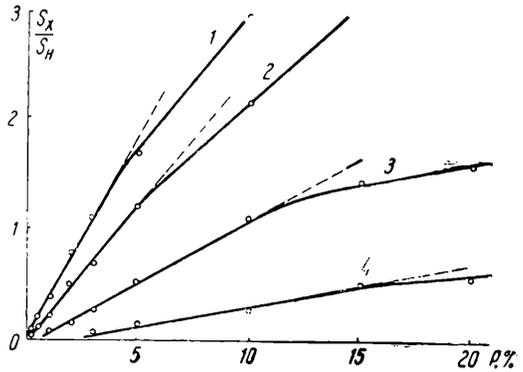


Рис. 4. Зависимость контрастности от содержания циркония в пробе:

1 — для линии циркония  $K_{\alpha_1}$ ; 2 — для линии циркония  $K_{\alpha_2}$ ; 3 — для линии циркония  $K_{\beta_1}$ ; 4 — для линии циркония  $K_{\beta_2}$

не нарушается; для циркония наблюдается отклонение от линейной зависимости, а именно: для линии  $ZrK_{\alpha_1}$  отклонение наступает при содержании около 4%; для линии  $ZrK_{\alpha_2}$  — около 6%, для линии  $ZrK_{\beta_1}$  — около 10% и для линии  $ZrK_{\beta_2}$  — около 15%; для висмута

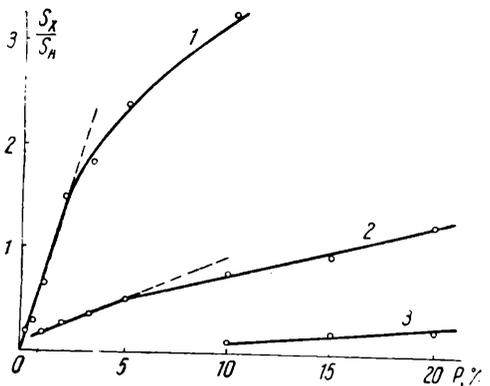


Рис. 5. Зависимость контрастности от содержания висмута в пробе:

1 — для линии висмута  $L_{\alpha_1}$ ; 2 — для линии висмута  $L_{\alpha_2}$ ; 3 — для линии висмута  $L_{\gamma_2}$

отклонение от линейной зависимости наступает для линии  $BiL_{\alpha_1}$  около 2%, для линии  $BiL_{\alpha_2}$  — около 4%.

Из рис. 4 и 5 также видно, что для висмута отклонение от прямой

наступает при вдвое меньшей концентрации, чем для циркония. Это может быть объяснено зависимостью интенсивности непрерывного спектра от атомного номера элемента<sup>2</sup>. С возрастанием последнего интенсивность непрерывного спектра возрастает пропорционально атомному номеру.

Если атомный номер определяемого элемента значительно превышает средний атомный номер элементов, содержащихся в пробе, то при больших содержаниях определяемого элемента следует ожидать увеличения интенсивности непрерывного спектра, что и приводит к установленному опытным путем уменьшению скорости возрастания контрастности. Отсюда следует, что если атомный номер определяемого элемента будет мало отличаться от среднего атомного номера элементов в пробе, то линейность не должна нарушаться, если же атомный номер определяемого элемента значительно меньше среднего атомного номера элементов в пробе, то

<sup>2</sup> И. Б. Боровский и М. А. Блохин. Рентгеноспектральный анализ, ГОНТИ, 90 (1939).

можно ожидать обратного эффекта, т. е. увеличения скорости возрастания контрастности с увеличением содержания определяемого элемента в пробе, что и было установлено опытным путем. При этом линейная зависимость должна нарушаться при тем более высоких содержаниях, чем меньше относительная интенсивность данной линии.

Построение графиков зависимости контрастности от содержания элемента в пробе может быть использовано для количественной оценки содержания элементов в пробе.

Для этого не требуется вводить в пробу элемент сравнения, а достаточно построить график зависимости контрастности от содержания элемента в пробе в широком интервале. После чего по снятой спектрограмме следует найти контрастность линии и по графику определить содержание элемента в пробе.

Относительная ошибка такой методики составляет около 20%. Если снимать по 2—3 спектрограммы с пробы, как это делается при количественном анализе другими методами, то точность описанной методики повысится.

*В. И. ТРЕТЬЯКОВ и И. Н. ЧАПОРОВА*

## ПРИМЕНЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В КАРБИД ТИТАНА

(Всесоюзный научно-исследовательский институт твердых сплавов)

В производстве металлокерамических титановольфрамовых твердых сплавов основным компонентом смеси является порошок твердого раствора карбида вольфрама (WC) в карбиде титана (TiC), изготавливаемый прокаливанием шихты карбидных порошков или окислов металлов с сажей. При нагревании карбид вольфрама растворяется в карбиде титана; твердый раствор обладает решеткой карбида титана [1]. Рент-

генографическими исследованиями установлено, что обратная растворимость карбида титана в карбиде вольфрама ничтожно мала.

Для исследования хода диффузионного процесса растворения большой интерес представляет метод количественного микроструктурного фазового анализа. Попытки количественного изучения этого процесса рентгеноструктурным методом оказались неудачными, вследствие ма-

лой разницы в значениях параметра решеток чистого карбида титана и изучаемого твердого раствора.

Образцы изготовлялись в виде прессованных брикетов из порошков карбида вольфрама и карбида титана; часть образцов содержала кобальт. Шихта рассчитывалась на образование при температуре опыта насыщенного твердого раствора. Продолжительность прокаливания изменялась от получаса до 24 час., после чего образцы быстро охлаждались и из них готовились шлифы.

Окисление шлифов на воздухе при  $400^\circ$  в течение 20 мин. позволяет безошибочно различать под микроскопом присутствующие фазы: карбид вольфрама, карбид титана и твердый раствор.

Под микроскопом можно наблюдать образование оболочки твердого раствора вокруг зерна карбида титана и постепенное разрушение и исчезновение зерен карбида вольфрама. Со временем объем ядра (карбида титана) уменьшается, а толщина слоя твердого раствора увеличивается вплоть до полной гомогенизации зерна. На рис. 1, 2 и 3 приведены микрофотографии, характеризующие изменения в структуре сплава с увеличением продолжительности прокаливания при температуре  $1550^\circ$ .

Для оценки количественных соотношений между фазами был использован точечный метод, разработанный А. А. Глаголевым для исследования петрографических шлифов [2].

Шлифы просматривались при увеличении 1500 с помощью окуляр-микрометра, имеющего в поле зрения на равном расстоянии друг от друга 45 узловых точек (пересечений линий сетки). В каждом поле зрения подсчитывалось число узлов сетки, попадающих на частицы различных фаз. Общее число просмотренных полей и число подсчитанных узловых точек выбиралось с таким расчетом, чтобы вероятная ошибка опыта не превышала 1—2%. Распределение точек, принадлежащих разным фазам в процентах к сумме, соответствует распределению объемного содержания фаз в сплаве [3]. На рис. 1 показан пример количественного

определения фазового состава с помощью сетчатого окуляр-микрометра.

Исследованию после прокаливания при температуре 1450, 1550, 1600 и  $1650^\circ$  в течение 0,5, 1, 2, 3, 4, 6, 12 и 24 час. были подвергнуты смеси карбидных порошков различной зернистости: 1) мелкозернистые порошки с размером зерен в 1—2  $\mu$ ; 2) крупнозернистые порошки с размером зерен от 5 до 10  $\mu$ ; 3) мелкозернистый порошок карбида вольфрама, смешанный с крупнозернистым порошком карбида титана, и 4) крупнозернистый порошок карбида титана, смешанный с мелкозернистым порошком карбида вольфрама. Часть образцов содержала кобальт.

Обозначим через  $Q_0$  относительное содержание карбида вольфрама в объемных процентах к сумме карбидов в смеси (определяется на основании известного состава шихты),  $\tau$  — продолжительность прокаливания образцов,  $Q_\tau$  — содержание карбида вольфрама в объемных процентах после прокаливания образца в течение времени  $\tau$  (определяется количественным микроструктурным фазовым анализом),  $Q_{\text{нас}}$  — количество карбида вольфрама в объемных процентах, необходимое при данной температуре для полного насыщения карбида титана (определяется по кривой растворимости).

По полученным данным строились кривые, характеризующие процесс растворения карбида вольфрама в карбиде титана в зависимости от времени, причем по оси ординат откладывались значения относительного количества карбида вольфрама, растворенного за время  $\tau$ , —  $\frac{Q_0 - Q_\tau}{Q_{\text{нас}}}$

(рис. 4). Величина зерна карбида вольфрама (в пределах от 1 до 10  $\mu$ ) при мелкозернистом исходном порошке карбида титана, а также наличие кобальта не оказывают влияния на ход процесса растворения. Диффузия происходит замедленно при взаимодействии крупнозернистого порошка карбида титана и мелкозернистого порошка карбида вольфрама.

По данным количественного микроструктурного фазового анализа оказалось возможным определить энергию активации диффузии, а также линейную скорость образования твердого раствора.

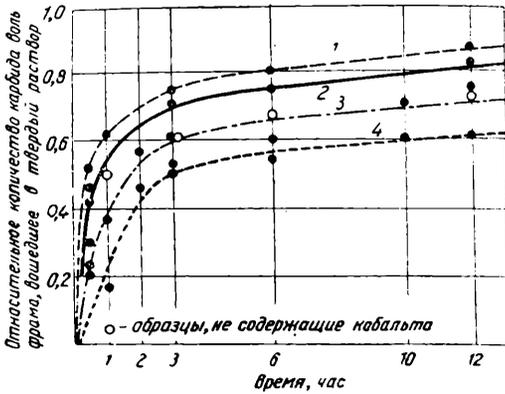


Рис. 4. Кривые изотермического процесса диффузии при температуре 1550° карбида вольфрама в карбид титана в смеси порошков:

1 — мелкозернистый TiC, крупнозернистый WC; 2 — мелкозернистые исходные порошки; 3 — крупнозернистые исходные порошки; 4 — крупнозернистый TiC, мелкозернистый WC

Концентрация карбида вольфрама в карбиде титана в молярных процентах ( $c$ ) находится в экспоненциальной зависимости от абсолютной температуры ( $T$ ) (рис. 5).

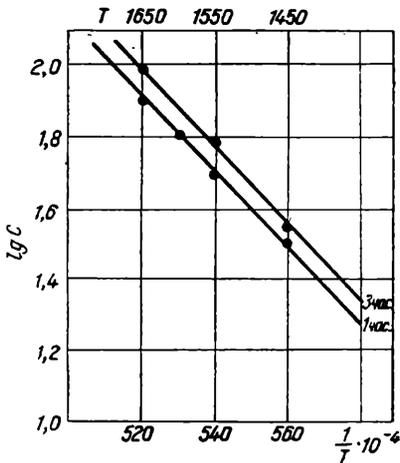


Рис. 5. Температурная зависимость процесса диффузии карбида вольфрама в карбид титана в смеси порошков

Приняв, что логарифм концентрации диффундирующего вещества пропорционален квадратному корню из коэффициента диффузии и что температурная зависимость измене-

ния концентрации карбида вольфрама выражается таким же экспоненциальным уравнением, как и температурная зависимость коэффициента диффузии, найдем энергию активации карбида вольфрама в карбид титана:

$$E = \frac{A \operatorname{tg} \alpha \cdot 2R}{0,4343}, \quad (1)$$

где  $A$  — масштабный фактор;  $\alpha$  — угол наклона прямой (см. рис. 5);  $R$  — газовая постоянная.

Определенное таким способом значение энергии активации равно приблизительно 100 000 кал/моль.

На основе данных количественного микроструктурного анализа может быть вычислен также коэффициент диффузии, например по уравнению Герцригена и Файнгольда [3].

Величина линейной скорости роста или растворения может быть вычислена [4] из уравнения:

$$C = \frac{1}{S} \frac{dV}{d\tau}, \quad (2)$$

где  $C$  — линейная скорость;  $S$  — суммарная поверхность зерен фазы;  $V$  — объем фазы в единице объема сплава.

Поверхность фазы карбида титана в наших опытах определялась методом секущих [4] с помощью винтового окуляр-микрометра. Объем фазы определялся точечным методом [2]. Объемная скорость находится графическим дифференцированием полученных кривых.

Значения линейной скорости растворения для двух партий смеси, сходных между собой по величине зерен карбида титана<sup>1</sup>, приводятся в таблице.

Линейная скорость растворения карбида вольфрама в карбиде титана

Время, час.	Линейная скорость, $\mu$ /час.	
	смесь № 1	смесь № 2
0,5	1,55	—
1	0,60	0,57
3	0,20	—
4	—	0,14
6	0,07	—
10	—	0,04

<sup>1</sup> Величина зерна исходного карбида титана составляла 5—10  $\mu$ .

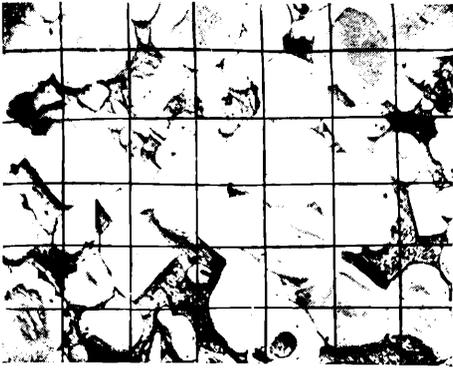


Рис. 1. Сплав Ti-WC-Co, спекание в течение часа при 1550°.  $\times 1500$

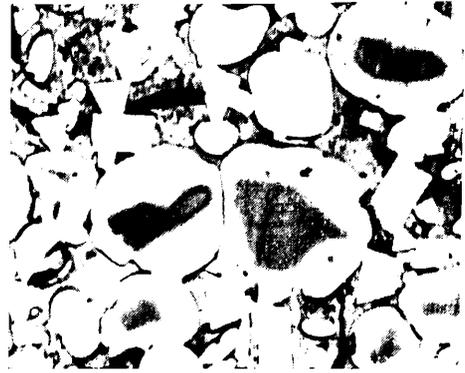


Рис. 2. Сплав Ti-WC-Co, спекание в течение 3 час. при 1500°.  $\times 1500$

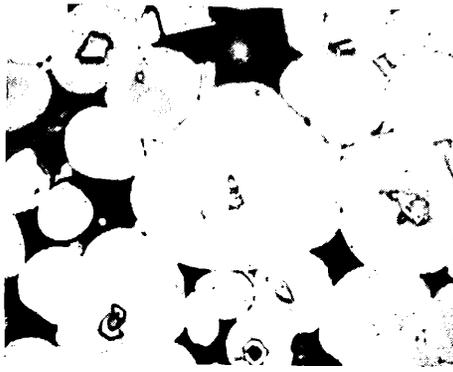


Рис. 3. Сплав Ti-WC-Co, спекание в течение 12 час. при 1500°.  $\times 1500$

К статье М. П. ЛИБЕРА



Интенсивное газовыделение из зоны сварного шва

## Выводы

Показана возможность применения методов количественного микроструктурного анализа для определения временной зависимости процесса растворения карбида вольфрама в карбиде титана и линейной скорости

образования твердого раствора, а также для установления температурной зависимости концентрации с целью определения энергии активации при диффузии карбида вольфрама в карбид титана в смеси порошков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, Металлургиздат (1947).
2. А. А. Глаголев, Геометрический метод количественного анализа агрегатов под микроскопом, Гостеолиздат (1941).
3. С. Д. Герцрикен и М. Г. Буцик, Украинские физические записки, VIII, 2 (1938).
4. С. А. Салтыков, Заводская лаборатория, XII, 1 и 3 (1946); XV, 9 (1949).

М. И. ЛИБЕР

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННОСТИ СВАРНЫХ ШВОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ПОД ЭМАЛИРОВАНИЕ

(Химаппаратпроект)

В процессе изготовления, обычно после обжига в печи, на эмалированных поверхностях могут появиться проколы, газовые пузыри, «рыбья чешуя» (особый вид скола) и другие дефекты, связанные как с технологией самого процесса эмалирования, так и с особенностями стальных поверхностей, на которые наносится эмаль. Наиболее часто дефекты появляются над сварными соединениями, оказывающимися больше всего насыщенными каким-либо газом. Исследования, проведенные в 1939 г. К. П. Азаровым, показали, что причиной появления дефектов является водород, который в значительном количестве абсорбируется сталью при ее обработке.

Для выяснения пригодности сварных швов под эмалевое покрытие нами был разработан метод визуального контроля газонасыщенности швов<sup>1</sup>.

Стальные пластины из стали 3 и стали 08, идущие на изготовление аппаратуры под эмалирование, наплавлялись электродами разных марок с различными покрытиями. На каждую пластину наплавлялось три параллельных валика из электродов одной марки. Пластины обрабатывались в горячем виде пескоструем и погружались в стеклянный сосуд, наполненный глицерином.

Наплавленные валики сварных швов, выполненные электродами ОММ-5, через 3 мин. после погружения в глицерин выделяли потоки микропузырей, которые

через 10—15 мин. образовывали почти сплошную газовую завесу (см. рисунок). Интенсивное газовое истечение продолжалось несколько часов, и даже на следующий день после начала опыта еще можно было наблюдать выделение газа над наплавленными валиками. Анализ показал, что выделяется водород. По данным А. А. Алова, содержание водорода при сварке электродами с покрытием ОММ-5 колеблется в пределах от 0,0012 до 0,0014%.

Далее было установлено, что электроды, содержащие в своей обмазке органические вещества, обильно выделяют водород и не годятся для сварки стальной аппаратуры под эмалирование. Для проверки этого положения были изготовлены электроды ЦМ-7 с мелом вместо крахмала, применяемого для образования газовой защиты. Наплавленные этими электродами сварные швы не показали газообразования при испытании в глицерине и дали хорошие результаты при опытном эмалировании. Хорошие результаты были получены при испытании сварных швов, наплавленных электродами УОНИ-13/55. Безукоризненные результаты с точки зрения газообразования показали сварные швы, наплавленные автоматом под слоем флюса по методу акад. Патона.

Внедрение разработанного метода контроля степени газонасыщенности сварных швов позволяет просто и надежно определять пригодность сварных соединений к эмалированию.

<sup>1</sup> М. И. Либер, Я. А. Сатуновский и В. М. Цмель, Авторское свидетельство № 87434.

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

## МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ НА МЕТАЛЛЕ

(Институт физической химии Академии наук СССР)

Коррозия металлов в нейтральных электролитах развивается, как правило, неравномерно, в виде отдельных местных очагов или мелких «язв». Обычно применяющиеся методы оценки интенсивности коррозии по потере в весе, количеству выделившегося водорода или поглощенного кислорода, без учета площади

коррозии может иметь место интенсивная коррозия на малой площади, вплоть до сквозных разрушений металла. Срок службы конструкции и необходимая толщина стенок должны определяться в сущности скоростью местной коррозии и наибольшей допустимой глубиной поражения.

В настоящее время не имеется методики быстрого и точного определения площади и глубины коррозионного поражения. Нами предложен для этой цели рисовальный аппарат, приспособленный к металлографическому микроскопу. Зарисовка контуров коррозионных очагов производится одновременно с наблюдением за ними в микроскоп. С помощью серии зарисовок объекта, зная увеличение микроскопа и рисовального аппарата, можно плани-

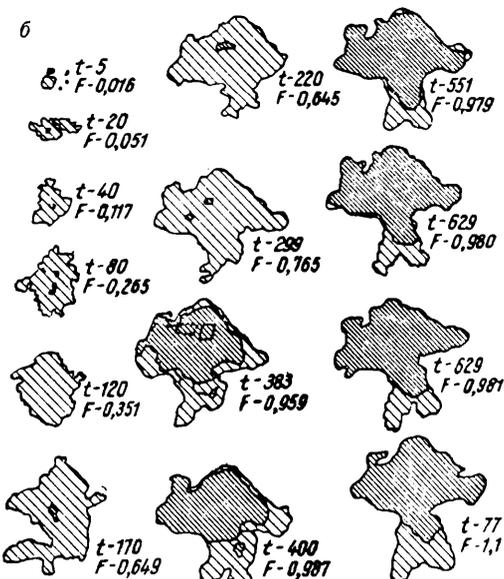
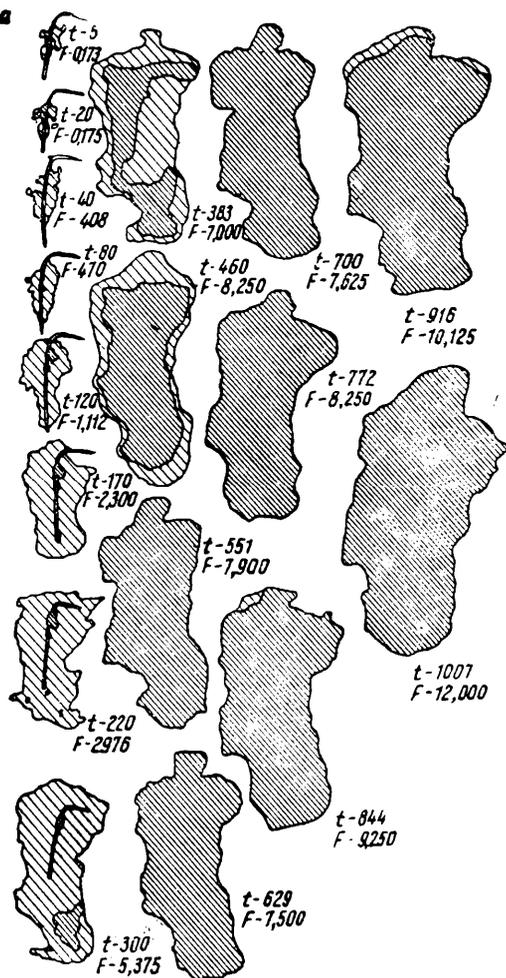


Рис. 1. Развитие местного коррозионного поражения на анодированном алюминиевом сплаве при температуре 20° ( $t$ —время, час.;  $F$ —площадь очага, мм<sup>2</sup>):  
 а — электролит 0,005-н. раствор NaCl; б — электролит 0,0005-н. раствор NaCl

поражения и глубины проникновения коррозии, не дают полного представления о процессе. При относительно небольших общих показателях и кажущейся безопасностью кор-

метрировать площадь очага коррозии.

Описанная методика дала возможность провести ряд интересных наблюдений, освещающих детали яв-

ления коррозии металлов, например, позволила установить места наиболее вероятного возникновения очагов и ход разрушения защитной пленки.

На рис. 1, а и б показано развитие коррозионных язв на анодированном алюминиевом сплаве в растворе хлористого натрия различной концентрации. Коррозия начинается обыкновенно в местах каких-либо дефектов исходного материала или защитной пленки. Таким дефектом на рис. 1, а оказалась царапина на исходном металле. Несмотря на то, что металл был анодирован, разрушение началось в зоне первоначальной царапины. На рис. 1, б представлено возникновение коррозионной язвы из отдельных очагов, образовавшихся вследствие плохого качества анодной пленки в этом месте.

На рис. 1 редкая штриховка обозначает распространение коррозии под пленкой, а частая штриховка — область разрушения пленки. Нетрудно видеть (второй вертикальный ряд слева), что граница разрушения пленки вначале как бы воспроизводит контур первоначального дефекта.

Влияние состава электролита на кинетику развития коррозионных поражений поверхности анодированного алюминиевого сплава показано на рис. 2\*. Усиленный рост язв происходит при концентрации хлористого натрия, равной 0,005-н. (кривые 1 и 2). При слабых концентрациях хлористого натрия (0,0005-н.) распространение коррозии по поверхности со временем приостанавливается (кривые 3 и 4).

\* Правая шкала (рис. 2) относится к кривой 1, левая шкала — к кривым 2, 3 и 4.

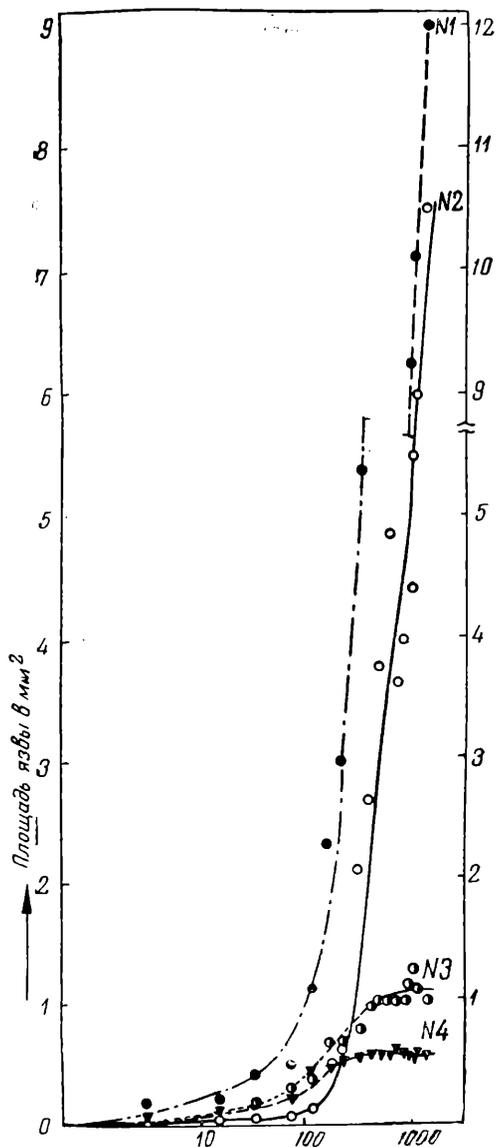


Рис. 2. Влияние состава и концентрации электролита на кинетику развития коррозионных поражений на анодированном алюминиевом сплаве: электролит № 1 и № 2 — электролит 0,005-н. NaCl, № 3 и 4 — электролит 0,0005-н. NaCl

# МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Г. И. ПОГОДИН-АЛЕКСЕЕВ и П. В. ГОМЕЛИН

## ПРИМЕНЕНИЕ СКОРОСТНОЙ КИНОСЪЕМКИ ПРИ УДАРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

(Московский механический институт)

### Методика и аппаратура для скоростной киносъемки

Для регистрации процессов деформации и разрушения образцов при ударном испытании, протекающих настолько быстро, что глаз не успевает их запечатлеть, целесообразно прибегнуть к скоростной киносъемке со скоростями в несколько тысяч кадров в секунду. Путем нанесения на испытуемый образец делительной сетки и измерения деформации этой сетки от кадра к кадру или с помощью измерения других деформационных характеристик (угол загиба, стрела прогиба и др.) можно выявить закономерности процесса деформации и разрушения образца во времени.

Для скоростной киносъемки процесса ударного испытания нами была применена отечественная киносъемочная камера СКС-1, обеспечивающая скорость съемки до 4000 кадров в секунду. Камера СКС-1 снабжена устройством непрерывного

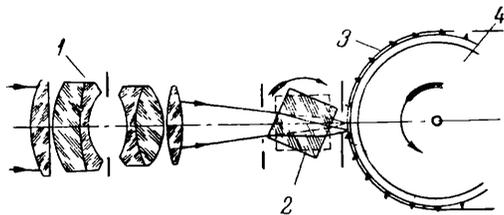


Рис. 1. Схема оптической системы киносъемочной камеры СКС-1:  
1 — объектив; 2 — призма; 3 — пленка;  
4 — барабан

транспортирования пленки, но не имеет ни грейфера, ни механического обтюратора. Роль обтюратора играет вращающаяся четырехгранная компенсационная призма (рис. 1). При вращении призмы избира-

жение, образованное объективом в плоскости пленки, движется со скоростью, равной скорости движения пленки, и потому остается резким. Кинопленка применяется стандартная, узкая (16 мм), с размером кадра  $7,5 \times 10,4$  мм. Емкость бобины камеры — 30 м пленки.

С подающей бобины пленка поступает на лентопротяжный барабан, затем наматывается на принимающую бобину. Камера приводится в действие двумя электродвигателями, вращающимися со скоростью 11 000 оборотов в минуту.

Скорость работы камеры зависит от напряжения питающего тока. При скорости съемки 4000 кадров в секунду пленка длиной в 30 м транспортируется в течение приблизительно полутора секунд. Однако скорость движения пленки неравномерна: первые 12 м пленки затрачиваются на разгон моторов камеры, и на этой длине скорость съемки постепенно возрастает. Изучаемый процесс необходимо снимать лишь на следующих восемнадцати метрах пленки, после того как скорость съемки достигнет устойчивой величины 4000 кадров в секунду. Это обеспечивается специальным устройством включения электромоторов для синхронизации момента достижения камерой максимальной скорости съемки и начала деформации образца.

Отметчиком времени при съемке камерой СКС-1 служит неоновая лампа МН-7, питаемая током частотой 50 гц. Луч света лампы вычерчивает отметки на краю пленки. Время определяется расстоянием между наиболее яркими полосами двух соседних отметок.

Основное затруднение при скоростной киносъемке процесса ударного испытания заключается в том, что испытываемый образец в момент удара почти полностью закрыт маятником копра. Поэтому к маятниковому копру МК-30, на котором проводилось исследование, была изготовлена специальная тщательно протарированная баба с вынесенным вперед ножом. Такое устройство открыло для наблюдения во время испытания верхнюю боковую поверхность образца.

На эту поверхность, предварительно отполированную, полиграфическим методом наносилась квадратная делительная сетка с базой в 1 мм\*. Полировка необходима для улучшения контрастности изображения.

На пленке должна быть сохранена без искажений параллельность линий сетки; для этой цели оптическая ось камеры должна быть перпендикулярной к снимаемой поверхности. Конструкция копра не позволяет поместить съемочную камеру непосредственно над образцом. Поэтому камера, установленная на универсальном штативе, была размещена сбоку копра, и съемка велась через насаженную на объектив трехгранную призму. При этом оптическая ось отклонялась от перпендикуляра к снимаемой поверхности (рис. 2) лишь на несколько градусов. Применяя длиннофокусный объектив, можно расположить камеру сзади копра, так что оптическая ось объектива будет точно перпендикулярна к снимаемой поверхности, а два осветителя расположить сбоку под одинаковым углом, что дает максимальную освещенность.

При скоростях съемки 4000 кадров в секунду, когда экспозиция составляет около  $1/20000$  секунды, для получения нормально экспонированного негатива требуется освещение высокой интенсивности. Наилучшие результаты были получены при применении специально сконструированного осветителя с отражателем в виде сферического зеркала диаметром

около 130 мм. В качестве источника света служила кинолампа 750 вт, напряжением 110 в, включавшаяся с перекалом в сеть с напряжением 127 в. В этих условиях были получены нормально экспонированные негативы на пленке чувствительностью в 15/10 и 19/10 дин, при светосиле объектива 1:4,5. Для проявления применялся контрастный проявитель, дающий мелкое зерно.

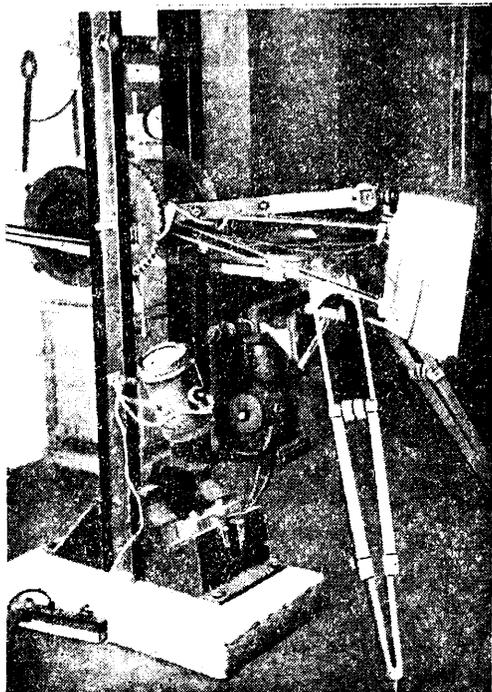


Рис. 2. Расположение съемочной камеры относительно копра при испытании

### Определение продолжительности деформации и разрушения образцов

В качестве примеров приведем результаты киносъемки испытания образцов стали 60С2 и 30ХГСА. Образцы стали 60С2 имели стандартные размеры; половина всех образцов была со стандартным надрезом глубиной 2 мм и радиусом 1 мм, остальные — с отверстием диаметром 5 мм, расположенным в середине образца. Образцы стали 30ХГСА имели вдвое большие размеры (20 × 20 × 110 мм) и специальный надрез глубиной 10 мм (рис. 3). Образцы обрабатывались термически по следующим режимам: сталь 60С2 — закалка с 870° в масле, от-

\* Я. Б. Фридман и Т. К. Зилова, Журнал технической физики, 3 (1949).

пуск в течение 2 час. при 200, 400 и 650°; сталь 30ХГСА — закалка с 860° в масле и двухчасовой отпуск при 200, 550 и 650°. Отпуск различной длительности имел целью получение разной пластичности.

На рис. 3 приведены фотографии нескольких последовательных кадров

соответствуют моменту непосредственно перед началом деформации (приблизительно — момент контакта ножа маятника с образцом).

Процесс разрушения высокоотпущенных образцов укладывается в шесть кадров и ограничивается временем в 0,0024 сек. В течение време-

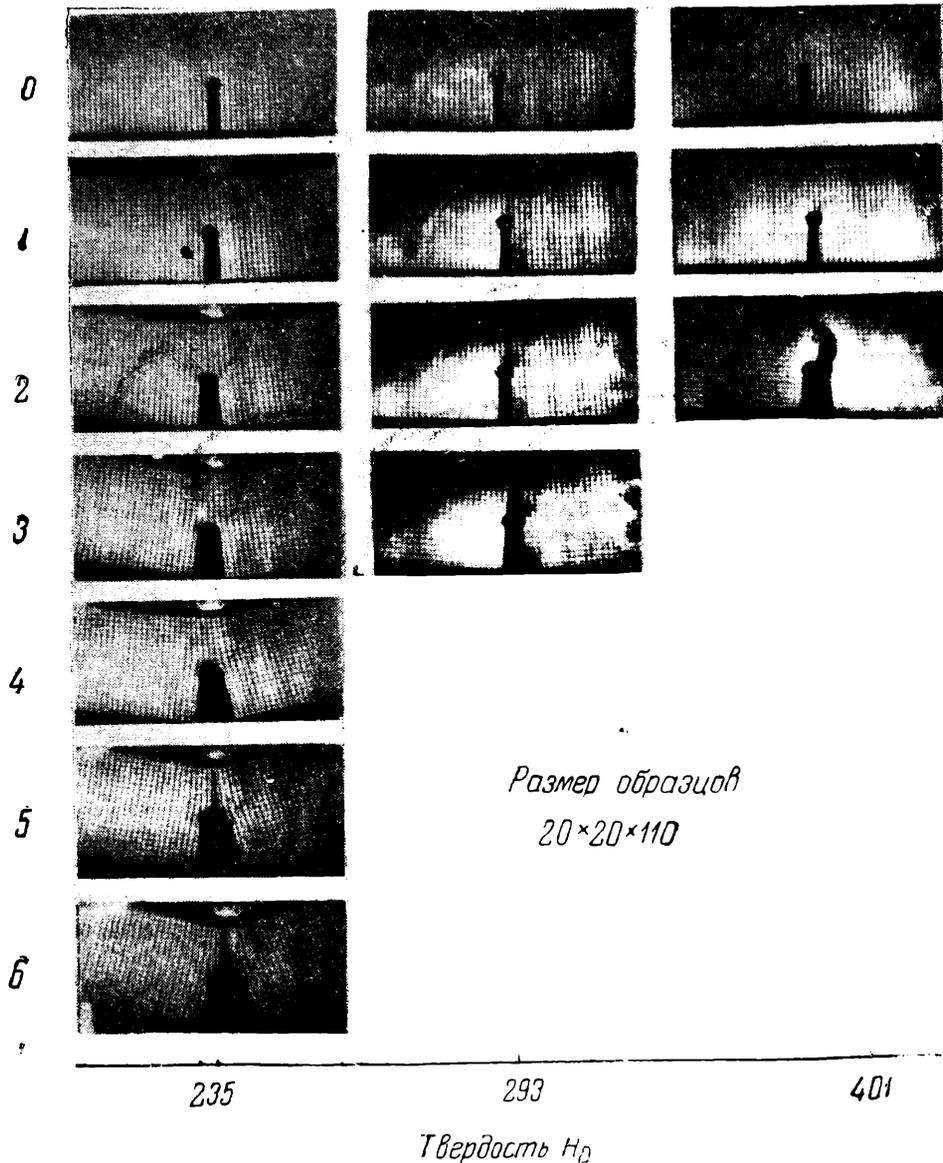


Рис. 3. Фотография процесса разрушения образцов размерами 20×20×110 мм, изготовленных из стали 30ХГСА

киносъемки процесса ударного испытания образцов стали 30ХГСА, отпущенных при температурах 650, 500 и 200° и имевших, соответственно, твердость по Бринеллю 235, 293 и 401. Первые кадры (отметка «0»)

ни, соответствующего съемке 4 кадров, протекает пластическая деформация; на пятом кадре зафиксирована трещина, распространившаяся сразу на глубину 9 мм. Таким образом, скорость распространения тре-

шины составляет не менее  $\frac{9}{0,0004} = 22,5$  м/сек. Действительная скорость распространения трещины может быть выше, так как трещина могла образоваться за время, меньшее продолжительности смены кадра, т. е. 0,0004 сек.

Общая продолжительность деформации и разрушения образцов, отпущенных при 550 и 200°, обладающих меньшей пластичностью, составляет соответственно 0,00063 и 0,00044 сек. Возможно, что и скорость распространения трещины у этих образцов больше, так как за время съемки одного кадра трещина успевает не только распространиться по всей толщине образца, но половинки образца уже успевают отойти на некоторое расстояние одна от другой.

Результаты испытания образцов стали 60С2, изображенные на рис. 4, подтверждают изложенное. Время пластической деформации образца здесь также значительно превышает время его разрушения, а продолжительность испытания вязких образцов больше, чем хрупких.

Интересно сравнительное влияние различных видов концентраторов напряжений, выявленное при испытании образцов стали 60С2 с надрезом и отверстием. Несмотря на то, что площадь поперечного сечения в ослабленном месте меньше в случае отверстия (0,5 см<sup>2</sup>, сравнительно с 0,8 см<sup>2</sup> у надрезанных образцов), пластичность, работа разрушения и продолжительность деформации и

разрушения образцов с надрезом заметно меньше, чем у образцов с отверстием. Это объясняется, по-видимому, более резкой концентрацией напряжений и локализацией пластической деформации в зоне надреза.

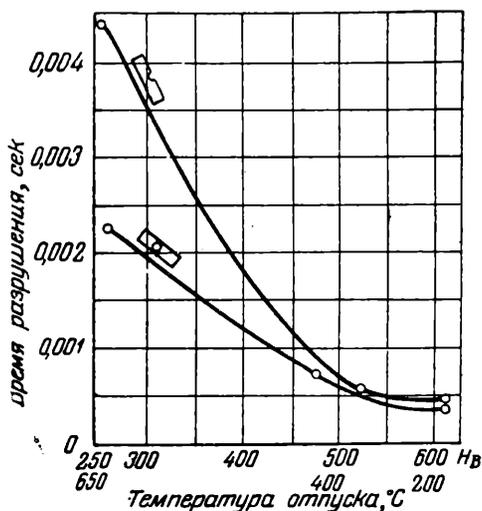


Рис. 4. Зависимость времени разрушения от твердости образцов и температуры отпуска (образцы размерами  $10 \times 10 \times 55$  из стали 60С2)

Скоростная киносъемка процесса ударного испытания позволила установить, что продолжительность разрушения как хрупких, так и пластичных образцов при ударном испытании весьма мала и составляет десятитысячные доли секунды для хрупких и тысячные доли — для пластичных материалов. Скорость распространения трещины весьма велика и превышает 22,5 м/сек.

Н. Н. ПРОХОРОВ

СПОСОБ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ  
НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ СВАРКЕ

(Московское высшее техническое училище им. Баумана)

В процессе деформации металлов при сварке возможны хрупкие межкристаллитные разрушения при температурах, близких к линии солидуса. Прочность металла в этот момент определяется величиной температурного интервала хрупкости сплава, а также средним значением производных деформации по температуре и по времени.

Способность металла претерпевать большую или меньшую упруго-пластическую деформацию в процессе сварки без разрушения является показателем его прочности при сварке. Для измерения величины этой упруго-пластической деформации нами была предложена описываемая ниже методика исследования<sup>1</sup>.

На образец исследуемой стали с помощью сварочного полуавтомата испытываемым электродом наваривается шов. В процессе сварки образец деформируют с постоянной скоростью. Скорость деформации можно варьировать путем изменения скорости перемещения головок испытательной машины.

Величина упруго-пластической деформации наплавленного металла складывается из деформации, обусловленной процессом сварки, и деформации, создаваемой внешними силами. Величина первой составляющей является постоянной (применяемые образцы имеют постоянное сечение). Вторая составляющая может быть переменной, так как ее можно создавать с различной скоростью. Сваривая различные образцы при различном значении скорости деформации, вызванной внешними силами, мы имеем возможность изменять суммарное значение упруго-пластической деформации металла в зоне шва.

Необходимо заметить, что составляющая часть упруго-пластической деформации, вызванная процессом

сварки, будет зависеть от коэффициента линейного расширения и температуропроводности испытуемого металла. Следовательно, влияние этих параметров на величину деформаций при сварке конструкций учтено при испытании образца.

Составляющая деформаций, вызванная перемещением головок машины, по этой методике исследования соответствует проявлению различных технологических факторов, определяющих величину упругих пластических деформаций при сварке конструкций. Основными из этих факторов являются: окружающая температура, распределение тепла, величина погонной энергии, жесткость конструкции, последовательность сварки и т. п. Показателем технологической прочности наплавленного металла является скорость перемещения головок машины, при которой в наплавленном металле начинают возникать горячие трещины.

При заданном термическом цикле сварки и заданной величине температурного интервала хрупкости, величина относительной деформации

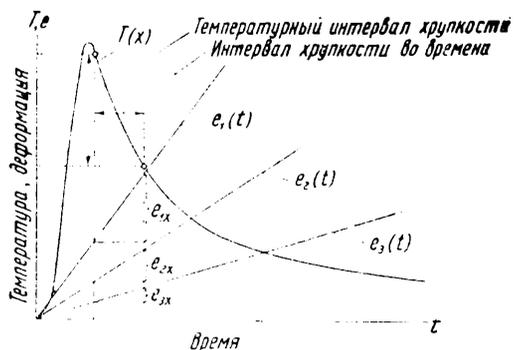


Рис. 1. Изменение температуры и величины деформации в исследуемом сечении наплавленного металла в зависимости от времени

испытуемого металла, находящегося в хрупком состоянии, пропорциональна скорости перемещения головок испытательной машины.

На рис. 1 изображено изменение температуры  $T$  и деформации  $e$  в

<sup>1</sup> Н. Н. Прохоров, Авторское свидетельство № 85053 (1949).

испытуемом сечении наплавленного металла в зависимости от времени  $t$ . Из рассмотрения рис. 1 следует, что с увеличением скорости деформации при заданном температурном цикле и величине температурного интервала хрупкости увеличивается значение деформации металла в хрупком состоянии.

Форма образца, применяемого нами для испытания наплавленного металла, выбиралась из следующих соображений:

а) для возможности испытаний сплавов с низкой технологической прочностью образец должен обладать минимальной жесткостью;

б) образец должен обеспечить возможность воспроизвести термический цикл, подобный циклу при сварке на средних режимах;

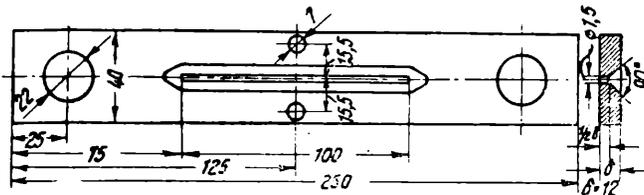


Рис. 2. Образец для испытания наплавленного металла

в) образец должен обеспечить концентрацию деформаций в испытуемом сечении при приложении усилий к его концам;

г) в испытуемом сечении образца необходимо иметь схему главных напряжений, подобную той, которая имеет место при сварке, т. е. необходимо иметь жесткую схему, по крайней мере, с двумя растягивающими компонентами. При этом изменение скорости деформаций должно соответственно изменять оба компонента, т. е. одновременно или повышать их или снижать.

Всем этим условиям удовлетворяет образец, изображенный на рис. 2. Условия пп. а) и б) на первый взгляд являются несовместимыми, так как уменьшение жесткости образца, осуществляемое путем уменьшения его ширины до 4 см, приводит к искажению термического цикла за счет отражения тепла от боковых поверхностей образца. Однако степень влияния отраженной те-

пловой волны на термический цикл наплавленного металла при температурах образования горячих трещин весьма незначительна.

Вследствие небольшой протяженности сварного шва, в испытуемом образце температурное поле является нестационарным по отношению к подвижным координатам. Это обстоятельство требует установить постоянную длину участка шва от его начала до испытуемого сечения для обеспечения постоянства температурных циклов в различных образцах.

Условия пп. в) и г) удовлетворяются путем создания двух ослабляющих отверстий посередине образца. Наличие таких отверстий приводит при растяжении образца к искривлению силового потока и изгибу двух частей образца.

Вследствие того, что трещины образуются при высоких температурах, реакция наплавленного металла на деформацию боковых частей образца ничтожно мала. Образец, несмотря на наличие сварного шва в разделе-

ке, деформируется так же, как и при отсутствии шва.

На рис. 3 показана форма образцов после испытания их на машине.



Рис. 3. Форма образцов после испытания на машине

Как видно из рисунка, наплавленный металл при растяжении образца деформируется как в продольном, так и в поперечном направлениях. При этом величина поперечного компонента деформации возра-

стает с увеличением продольного компонента. Таким образом, условие п. г) выполнено полностью.

Схема машины, на которой проводится растяжение образца при испытании, представлена на рис. 4.

мещается в осевом направлении в зависимости от направления вращения червячного колеса. Вращение винта ограничивается шпонкой, скользящей по продольному пазу в винте. Сварка образца осуществ-

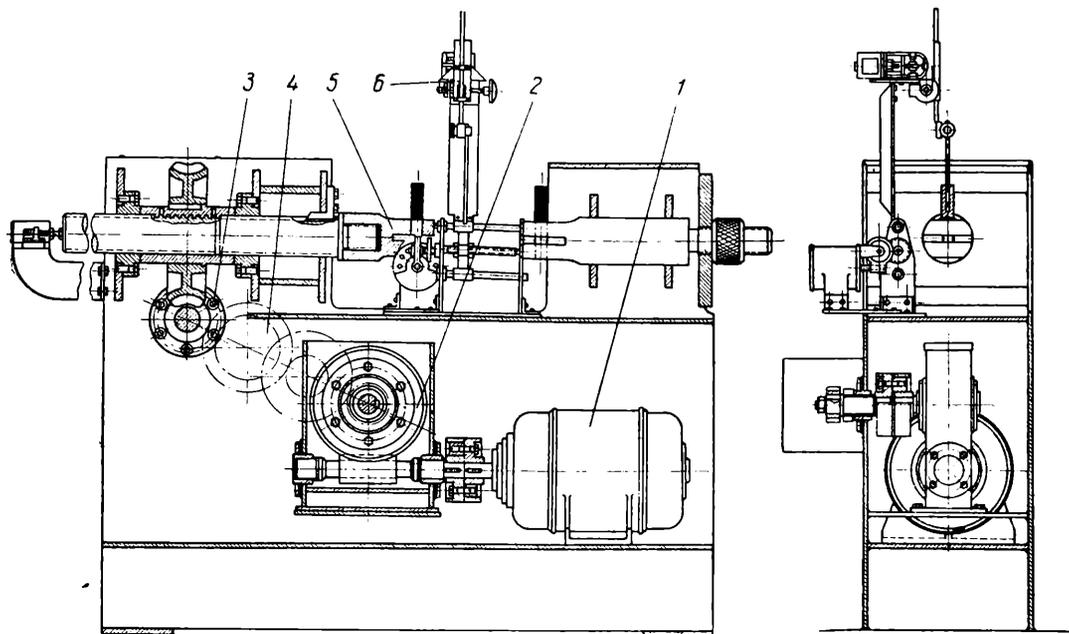


Рис. 4. Схема машины для исследования технологической прочности наплавленного металла

Машина должна обеспечить сварку образца с постоянной скоростью и постоянной эффективной мощностью теплового источника; обеспечить постоянство скорости деформации образца во время сварки и возможность в широких пределах изменять скорость перемещения подвижной головки.

При испытании образца мотор 1 через червячные редукторы 2 и 3 и набор цилиндрических колес 4 приводит в движение подвижную головку машины 5 и тем самым производится растяжение образца. Изменение скорости перемещения головок осуществляется перестановкой сменных цилиндрических колес 4. Поступательное перемещение головки 5 обеспечивается тем, что зубчатое колесо последней червячной пары 3 представляет собой гайку, осевое перемещение которой ограничено двумя упорными подшипниками. При вращении такой гайки винт, несущий зажимную головку, пере-

ляется с помощью автомата 6, обеспечивающего постоянство скорости подачи электрода в вертикальном и в горизонтальном направлениях.

Для испытания данной марки стали берут несколько образцов. Первый образец сваривается при некотором среднем значении скорости деформации, создаваемой машиной. После сварки производят обследование образца и убеждаются в наличии или отсутствии трещин. При отсутствии трещин скорость увеличивают; при наличии трещин следующий образец испытывают при меньшей скорости. Таким образом, устанавливается граничное значение скорости, которая является для данной стали критической.

Установлено, что металл на протяжении периода охлаждения имеет температурный интервал хрупкости, близкий к линии солидуса. Это необходимо учитывать при испытании наплавленного металла. Так как заранее невозможно определить точно

положение и продолжительность интервала хрупкости, машину включают в момент, когда металл обладает повышенной способностью к формоизменению. Машина при этом на протяжении всего цикла нагрева и охлаждения деформирует свариваемый образец с постоянной скоростью. Таким образом, при любом

составом присадочной проволоки, основного металла и покрытия электродов и флюсов.

Многочисленные эксперименты, проведенные нами<sup>2</sup>, позволили оценить влияние почти всех существующих типов покрытий электродов на прочность наплавленного металла при сварке. На рис. 5 представлены

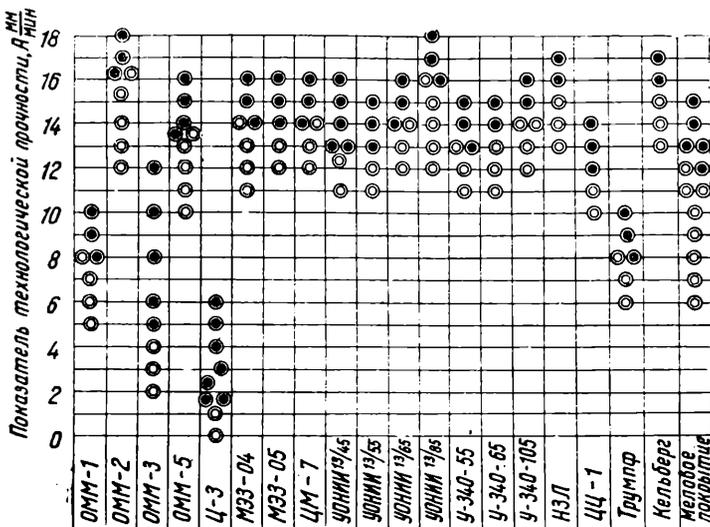


Рис. 5. Результаты испытания некоторых покрытий, нанесенных на проволоку марки 1А

положении и продолжительности температурного интервала хрупкости металл будет деформироваться с заданной скоростью. Это позволяет определить значение скорости, при которой величина пластичности металла в хрупком состоянии окажется исчерпанной, т. е. при которой образуется трещина.

Предложенная методика позволила впервые дать количественную оценку прочности наплавленного металла в процессе сварки. Склонность наплавленного металла к образованию горячих трещин при сварке зависит от его состава, который, в свою очередь, определяется

результаты испытаний некоторых типов покрытий, нанесенных на проволоку марки 1А. Черные кружки соответствуют возникновению трещин при сварке, а белые — их отсутствию. Из рис. 5 видно, что, электроды с покрытиями кислого типа имеют низкий показатель А (мм/мин), характеризующий прочность наплавленного металла в процессе сварки. Эти результаты хорошо согласуются с данными практики, а также с данными других исследований.

<sup>2</sup> Н. Н. Прохоров, и С. А. Куркин, Автогенное дело, 10 (1950).

В. Г. КОНДАКОВ и Н. Н. ФЕДОРОВА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ И КЛАССОВ ТВЕРДОСТИ ЕСТЕСТВЕННЫХ АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт абразивов и шлифования)

Основной характеристикой, определяющей качество и шлифовальную способность абразивных материалов, является их твердость.

Однако полученные любым из известных способов числа твердости являются не сравнимыми между собой вследствие различия в физическом характере воздействий при испытании.

Недостатки 10-эталонной шкалы Мооса для характеристики твердости материалов и несостоятельность эмпирически подобранной шкалы Риджудея с исчерпывающей убедительностью доказаны М. М. Хрущовым<sup>1</sup>.

На основе использования метода микротвердости М. М. Хрущов пред-

в развитии метода микротвердости и создании промышленного типа специальных приборов для измерения микротвердости нашей стране принадлежит ведущее место<sup>2</sup>.

В настоящей статье приводятся результаты работы ВНИИАШ по методике исследования микротвердости естественных абразивных материалов на приборах ПМТ-2 и ПМТ-3.

Изучалась микротвердость следующих естественных абразивных материалов: кремнь, различного рода гранаты и корунды из месторождения Семиз-Бугу.

Для каждого образца был проведен химический анализ, данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический анализ естественных абразивных материалов (в %)

Образец	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Сумма
Гранат серого цвета . . . . .	34,06	16,67	Следы	33,70	0,86	10,58	2,55	98,42
Гранат красновато-бурого цвета . . . . .	34,76	38,54	Нег	4,70	4,85	19,86	0,8	103,51
Гранат розового цвета . . . . .	51,60	30,67	Следы	2,40	3,18	10,03	1,99	99,87
Гранат с прослойками окислов железа . . . . .	34,68	36,97	0,1	2,05	3,76	21,68	1,67	100,92
Корунд Семиз-Бугу серого цвета	0,12	0,70	1,43	1,12	0,28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> по разности	—	100,00
Корунд Семиз-Бугу розового цвета	1,26	3,54	1,45	3,70	0,22	96,31	—	100,00
						89,83	—	100,00

ложил свою рациональную шкалу, позволяющую охватить все известные в настоящее время материалы.

Шкала Хрущова не связана с какими-либо эталонами; в ее основе лежит установленное объективным методом закономерное изменение твердости между соседними классами.

Следует признать, что единственным и наиболее пригодным для оценки твердости абразивных материалов в настоящее время может быть только метод микротвердости.

<sup>1</sup> М. М. Хрущов, Заводская лаборатория, XV, 2 (1949).

### Приготовление образцов для определения микротвердости

Подготовка образцов или отдельных кристаллов к испытанию состоит из следующих операций. Образец абразивного материала в форме кусочков с размерами **5 × 5 мм**, или отдельных кристаллов, помещается

<sup>2</sup> М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость, изд. АН СССР (1950).

М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Микротвердость, определяемая методом вдавливания, изд. АН СССР (1943).

в железную грубочку диаметром 21/18 мм, высотой 25 мм и заливается расплавленной серой. Подготовленные таким образом образцы обрабатываются на плоскополировальном станке конструкции ВНИИАШ для получения поверхности, пригодной для замера микротвердости.

Корундовые материалы вначале следует шлифовать зерном № 80 зеленого карбида кремния до получения ровной площадки, затем зерном № 500. Далее образцы полируются на станке со стальным кругом, имеющим рабочую поверхность из олова. Полировка осуществляется с помощью водной эмульсии из предварительно отмученного трепела, железного крокуса или окиси хрома. Процесс полировки заканчивается при получении зеркальной поверхности при контрольном просмотре образцов под микроскопом.

По такому методу нами были подготовлены образцы группы естественных абразивных материалов. Для корунда Семиз-Бугу розового цвета не удалось получить шлифа из-за большой хрупкости этого материала, вследствие слабого сцепления агломерата, состоящего из мелких кристаллов корунда. Для него микротвердость была определена в зерне.

При выборе метода закрепления отдельных зерен абразивов необходимо, чтобы при шлифовке и полировке зерно прочно удерживалось в закрепляющем материале, не взаимодействовало с ним и чтобы закрепляющий материал не оказывал влияния на точность определения микротвердости.

В качестве закрепляющего материала нами был выбран порошковый бакелит. Для определения микротвердости наиболее подходящим является зерно № 46 (420—355 м), как наиболее чистое и дающее достаточные по величине площадки.

Для приготовления образцов берется навеска зерна 3 г и навеска бакелита 6 г, масса тщательно перемешивается и из нее готовятся горячим прессованием цилиндрики диаметром 15 мм и высотой 10 мм. После прессования цилиндрики под-

вергаются бакелизации при температуре 160° в течение трех часов. Шлифовку и полировку торцевой части цилиндриков производят так же, как и образцов.

Такой метод закрепления зерна для определения микротвердости оказался достаточно надежным и простым.

### Метод определения чисел твердости с учетом влияния величины нагрузки

Проведенные исследования показали, что число твердости для абразивных материалов очень сильно зависит от нагрузки, причем повышение числа твердости с понижением нагрузки происходит не всегда; для некоторых материалов с понижением нагрузки твердость также понижается. М. М. Хрущов и Е. С. Беркович высказали предположение, что это явление связано с разным характером деформаций испытуемого материала в области, прилегающей к вершине пирамиды, и в области, прилегающей к ее боковым граням. Однако надежного объяснения этому явлению еще не найдено. Для получения сравнимых чисел твердости, при наличии зависимости числа твердости от нагрузки, предложено относить числа твердости для разных материалов к определенной величине отпечатка, например к отпечатку с диагональю в 5, 10 или 20 м. Нами все числа твердости относились к отпечатку с диагональю 10 м. Для этого на испытуемом материале делалось несколько отпечатков при трех различных нагрузках (не менее десяти при каждой нагрузке) с таким расчетом, чтобы отпечаток с величиной диагонали 10 м находился между полученными. Затем определялись средние арифметические значения диагоналей, по которым строился график зависимости между величиной нагрузки  $P$  и полученной диагональю отпечатка  $d$ . Этот график строился в логарифмической сетке, и графической интерполяцией находилась та нагрузка, которая дала бы отпечаток с диагональю  $d$ , принятой за нормальную.

Найденная из графика величина  $P$  (для  $d=10 \mu$ ) подставлялась в формулу для расчета числа твердости  $H_\mu$ :

$$H_\mu = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \text{ кг/мм}^2,$$

где  $P$  — нагрузка на алмазную пирамиду, кг;

$d$  — длина диагонали восстановленного отпечатка, мм.

Для абразивных материалов почти во всех случаях зависимость  $d$  от  $P$  выражается в логарифмической сетке в виде прямой или кривой, близкой к прямой линии.

При определении микротвердости естественных абразивных материалов в образцах или в зерне не представляется возможным определить ориентацию отдельных кристаллов, на которых делаются отпечатки, следовательно, нельзя установить направление вдавливания. Поэтому об анизотропии свойств, проявляющейся при определении микротвердости абразивных материалов, можно судить по расхождению чисел твердости отпечатков, полученных в

разных местах образца или на разных зернах.

Эти изменения чисел твердости можно отнести как за счет анизотропии, так и за счет неоднородности материала, а также, частично, за счет погрешности прибора и определений. Какая часть этих изменений чисел твердости происходит за счет анизотропии — сказать пока трудно.

Во всяком случае, для уменьшения влияния всех причин изменения чисел твердости одного и того же материала необходимо делать на образце возможно большее число отпечатков и определять из них среднее значение. В проведенных нами определениях на каждом образце делалось по 10 отпечатков при каждой нагрузке, определялось среднее значение, которое и принималось за число твердости при данной нагрузке.

Найденные числа твердости  $H_\mu$  группы естественных абразивных материалов и класс твердости  $H_0$  по рациональной шкале, предложенной М. М. Хрущовым, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Числа твердости  $H_\mu$  и классы твердости  $H_0$  некоторых естественных абразивных материалов

Абразивный материал	Прибор	Среднее значение $H_\mu$ в кг/мм <sup>2</sup> при нагрузке:					$H_{10\mu}$ , * кг/мм <sup>2</sup>	Класс твердости	$H_0 = 0,7 \sqrt[3]{H_\mu}$ по шкале Хрущова
		200 г	150 г	100 г	70 г	50 г			
Кремь . . . . .	ПМТ-3	—	—	1005	1025	1100	1060	7,2	
Гранат серого цвета . . . . .	ПМТ-2	—	—	1390	1400	1455	1390	7,8	
Гранат монокристаллический . . . . .	ПМТ-2	—	—	1410	1490	1565	1455	7,9	
Гранат красновато-бурого цвета . . . . .	ПМТ-3	—	—	1445	1460	1465	1465	8,0	
	ПМТ-2	—	—	1510	1455	1465	1474	8,0	
Гранат розового цвета . . . . .	ПМТ-3	—	—	1590	1500	1550	1576	8,1	
	ПМТ-2	—	—	1575	1600	1560	1576	8,1	
Гранат с прослойкой окислов железа . . . . .	ПМТ-2	—	—	1640	1600	1600	1622	8,2	
	ПМТ-3	—	—	1680	1710	1720	1687	8,3	
Корунд Семиз-Бугу розового цвета, в зерне . . . . .	ПМТ-2	2190	2265	2090	—	—	2206	9,1	
Корунд Семиз-Бугу серого цвета . . . . .	ПМТ-3	—	2260	2290	2500	—	2225	9,2	
	ПМТ-2	2315	—	2210	2180	—	2225	9,2	

\*  $H_{10\mu}$  — приведенные значения микротвердости к диагонали отпечатка, равного  $10\mu$ .

### Выводы

1. Разработана методика подготовки абразивных материалов в образцах и зерне для определения микротвердости и методика самого определения.

2. Установлена равнозначимость

измерений на приборах ПМТ-2 и ПМТ-3 для групп материалов, имеющих классы 7—9 по шкале Хрущова.

3. Определены числа твердости и классы твердости для группы естественных абразивных материалов.

Е. Г. СУХОМЕЛ

## ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТИ В ВЕЛИЧИНЕ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ РЫЧАЖНЫМИ ТЕНЗОМЕТРАМИ

В настоящей статье рассмотрен вопрос о том, какое влияние оказывает на точность определения напряжений путем тензометрирования ошибка в значении модуля упругости, определенного экспериментальным путем.

Вычисление модуля упругости  $E$  ведется по известной формуле:

$$E = \frac{P \cdot l}{F \cdot \Delta l}, \quad (1)$$

где  $P$  — нагрузка на образец;  $l$  — база тензометра;  $F$  — площадь поперечного сечения образца и  $\Delta l$  — абсолютное удлинение.

Измерения  $\epsilon_{\Pi}$  погрешность в модуле упругости величина  $\epsilon_E$ , найденная по формуле (2). При отсчете  $\Delta$  по шкале тензометра, модуле упругости  $E$ , базе прибора  $l$  и увеличении  $m$  искомое напряжение  $\sigma$  определится как

$$\sigma = \frac{\Delta \cdot E}{l \cdot m}. \quad (3)$$

Средняя квадратичная ошибка определения напряжения  $\epsilon_{\Pi}$  составит:

$$\epsilon_{\Pi} = \sqrt{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta}\right)^2 \epsilon_{\Delta}^2 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)^2 \epsilon_E^2 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l}\right)^2 \epsilon_l^2 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial m}\right)^2 \epsilon_m^2}, \quad (4)$$

Среднюю квадратичную ошибку определения величины модуля упругости  $E$  можно найти, рассматривая его как функцию измеренных величин нагрузки  $P$ , базы прибора  $l$ , площади  $F$ , абсолютного удлинения  $\Delta l$ , а также квадратичных ошибок определения этих величин  $\epsilon_P, \epsilon_l, \epsilon_F, \epsilon_{\Delta l}$  по формуле<sup>1</sup>:

$$\epsilon_E = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)^2 \epsilon_P^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)^2 \epsilon_l^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)^2 \epsilon_F^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial \Delta l}\right)^2 \epsilon_{\Delta l}^2} \quad (2)$$

Рассмотрим, какое влияние оказывает на ошибку определения напря-

где  $\Delta$  — отсчет, сделанный по шкале тензометра с ошибкой  $\epsilon_{\Delta}$ ;  $E$  — модуль упругости, определенный с ошибкой  $\epsilon_E$ , при базе прибора, измеренной с погрешностью  $\epsilon_l$  и увеличении тензометра, принятом также с ошибкой  $\epsilon_m$ .

Приведем пример влияния ошибки определения модуля упругости

на погрешность при измерении напряжения.

Модуль упругости был найден на основании измерений, проведенных

<sup>1</sup> См., например, Л. К. Лахтин, Курс теории вероятностей (1924).

на универсальной 5-тонной машине при помощи двух рычажных тензодатчиков, установленных симметрично на образце, изображенном на рис. 1.

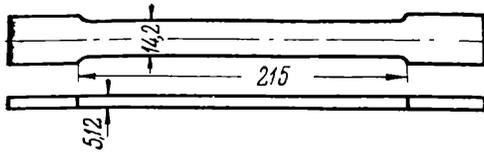


Рис. 1. Образец, использованный при определении модуля упругости

Нагрузка на образец составляла  $P=600$  кг, база тензодатчика  $l=10$  см, площадь поперечного сечения образца  $F=0,72$  см<sup>2</sup>, абсолютное удлинение  $\Delta l=0,0038$  см.

Значение модуля упругости, определенное по формуле (1), равно  $E=2,18 \cdot 10^6$  кг/см<sup>2</sup>.

Средняя квадратичная ошибка  $\varepsilon_E$  определения модуля упругости  $E$  была вычислена по формуле (2). Максимальная погрешность определения растягивающей силы  $P$  составляет 1% измеренной нагрузки, т. е. 6 кг. Среднюю квадратичную ошибку  $\varepsilon_P$  принимаем равной 2 кг, квадратичную ошибку базы тензодатчика  $\varepsilon_l=0,01$  см, квадратичную ошибку  $\varepsilon_F$  расчета площади сечения — 0,0012 см<sup>2</sup>.

Погрешность абсолютной деформации оси образца  $\varepsilon_{\Delta l}=0,0055$  см была найдена, исходя из того, что абсолютная деформация является функцией полусуммы абсолютных деформаций правого и левого волокон.

Средняя квадратичная ошибка определения модуля упругости оказалась равной 9100 кг/см<sup>2</sup>, т. е. около 0,5% величины модуля.

Погрешность напряжения  $\varepsilon_n$  вычислим по формуле (4).

Ошибку  $\varepsilon$  отсчета по шкале на основании предыдущих работ автора<sup>2</sup> принимаем равной 0,16 деления шкалы для тензодатчика, установленного на базе 100 мм и 0,12 деления шкалы для тензодатчика, установленного на базе 10 и 20 мм. Влиянием ошибок базы и увеличения тензодатчика на погрешности напряжения пре-

небрегаем за его малостью. Значения средних квадратичных ошибок в зависимости от величины измеряемых напряжений даны соответственно во втором, третьем и четвертом столбцах таблицы.

Напряжение, определяемое при помощи тензодатчика кг/мм <sup>2</sup>	Абсолютная средняя квадратичная ошибка определения напряжения, кг/см <sup>2</sup> , при базе тензодатчика:		
	10 мм	20 мм	100 мм
200	25,2	12,6	2,4
400	25,2	12,7	3,8
600	25,3	12,8	4,3
800	25,5	13,1	4,9
1000	25,6	13,4	5,6
1200	25,8	13,7	—
1400	25,9	14,1	—

При сопоставлении абсолютных погрешностей, возникающих при работе с тензодатчиками с базами 20 и 100 мм без учета ошибки определения модуля упругости, было установлено, что эти погрешности приблизительно обратно пропорциональны базе. Если учесть ошибку в модуле упругости, то это соотношение не сохраняется и отклонение возрастает с увеличением измеряемого напряжения.

На основании изложенного приходим к следующим выводам:

1. Интенсивность роста абсолютной средней квадратичной ошибки измерения напряжения рычажными тензодатчиками по мере увеличения этого напряжения находится в обратной зависимости от точности определения модуля упругости материала.

2. Чем больше база тензодатчика, тем большее влияние оказывает погрешность определения модуля упругости на погрешность измерения напряжения.

3. Относительная ошибка измерения напряжения уменьшается с увеличением измеряемой тензодатром деформации (см. рис. 2, где по оси абсцисс отложена относительная

<sup>2</sup> Е. Г. Сухомел, Заводская лаборатория, XVI, 10 (1950).

ошибка определения напряжения, в процентах, для разных баз, а по оси ординат — определяемое напряже-

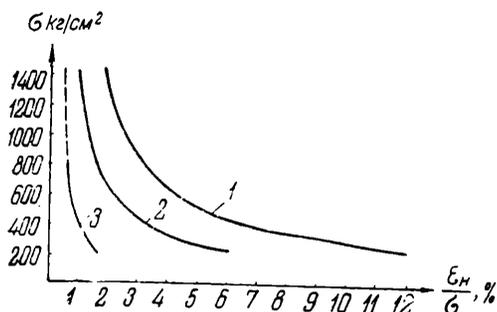


Рис. 2. Зависимость относительной ошибки определения напряжения от величины напряжения и базы тензометра:

1 — база 10 мм; 2 — база 20 мм; 3 — база 100 мм

ние). Относительные ошибки измерения напряжений по мере роста последних возрастают менее интенсив-

но, если принять во внимание погрешность модуля упругости.

Таким образом, если, например, требуется измерить напряжение с погрешностью, не превышающей 2% в изделии, модуль упругости которого определен при помощи рычажных тензометров, то, располагая базой 10 мм, допустимо измерять напряжения только не ниже 1200 кг/см<sup>2</sup>. Тензометрами с базой 20 мм можно измерять с той же точностью напряжения не ниже 500—600 кг/см<sup>2</sup>, а при базе 100 мм — не ниже 200 кг/см<sup>2</sup>. Если требуется измерить с той же точностью 2% напряжения меньшей величины, то необходимо увеличить число установок до пяти, причем погрешность уменьшится в два раза (см. цитированную выше работу автора).

С. М. ГАМАЗКОВ

## ИЗ ПРАКТИКИ ИЗМЕРЕНИЙ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНО ЗАКАЛЕННЫХ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

(Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения)

Практикой и лабораторными исследованиями установлено, что остаточные напряжения в стальных изделиях влияют на их усталостную прочность [1]. Поэтому изучение остаточных напряжений, возникающих при изготовлении деталей машин, является весьма актуальной задачей.

В работах И. Е. Конторович, Д. Е. Лившиц [2] и М. С. Косоого [3], приводятся результаты исследований остаточных напряжений в поверхностно закаленных цилиндрических образцах, определившихся путем последовательной расточки или обточки цилиндрических образцов. При таком способе определения остаточных напряжений требуемая последовательная сошлифовка или обточка закаленного слоя является весьма трудоемкой и длительной серией операций. Кроме того, снятие

первых слоев вызывает слишком малые деформации, что приводит к необходимости измерения образцов с большой точностью — до 1 μ. Техника таких измерений доступна лишь специально оборудованным измерительным лабораториям. Вычисление напряжений при этом способе производится по формулам, в которые входят величины, определяемые графически, путем нахождения углов наклона касательных к кривой, построенной в системе координат, где по оси абсцисс откладываются величины площадей колец каждой обточки, а по оси ординат — величины относительных деформаций измеряемого образца. При проведении касательных могут быть получены большие погрешности, вследствие чего эпюры напряжений, построенные по способу последовательной обточки, часто приходится проверять

и корректировать повторными исследованиями большого количества образцов.

При рассмотрении эпюр напряжений поверхностно закаленных цилиндрических образцов, по данным ранее опубликованных работ, видно, что участок кривой распределения напряжений в поверхностных слоях обычно имеет характер, близкий к прямой линии. В связи с этим весьма удобно определять остаточные напряжения на этом участке по методу Калакуцкого-Давиденкова [4]. В этом случае для определения тангенциальных напряжений вполне достаточно выточить из образца одно кольцо с толщиной стенки в  $1\frac{1}{3}$  глубины закаленного слоя. В поверхностно закаленных образцах, как правило, сжимающие напряжения в наружном слое постепенно переходят в растягивающие, на указанной глубине достигают максимального значения и затем переходят опять в сжимающие. Если выточить кольцо с более толстой стенкой, то эпюра напряжений, полученная таким способом, не отразит действительной картины распределения напряжений по сечению этого участка.

После выточки кольца величину деформации по диаметру можно измерить с достаточной точностью при помощи обычного микрометра. Для учета возможности эллиптической деформации измерения производятся по взаимно перпендикулярным направлениям. Увеличение диаметра образца после расточки указывает на снятие в оставшемся сечении средних сжимающих напряжений, а уменьшение диаметра — на снятие растягивающих напряжений. Величина средних тангенциальных напряжений в исследуемом слое определяется по формуле:

$$\sigma_{\text{ср}} = -E \frac{\Delta d}{d},$$

где  $E$  — модуль упругости,  $\frac{\Delta d}{d}$  — относительное изменение диаметра образца после расточки.

Для построения эпюры, отражающей распределение напряжений по исследуемому сечению, выточенное кольцо разрезается в одном месте

по радиусу, что даст новое, весьма значительное изменение диаметра кольца. При этом сжатие кольца соответствует напряжениям сжатия в наружном слое или напряжениям растяжения во внутреннем. Наоборот, расширение кольца указывает на обратную эпюру напряжений. Наклон диаграммы напряжений в кольце определяется по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha = E \frac{\Delta' d}{2 r^2},$$

где  $r$  — средний радиус кольца.

Последовательность построения полной эпюры напряжений исследуемого сечения показана на рис. 1.

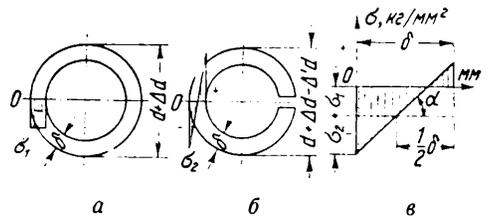


Рис. 1. Последовательность построения полной эпюры напряжений исследуемого сечения:

а — эпюра напряжений после выточки кольца; б — эпюра напряжений после разрезки кольца; в — суммарная эпюра напряжений в исследуемом слое

В ЦНИИТМАШ проводилась работа по определению остаточных напряжений в образцах, подвергнутых различным режимам поверхностной закалки. Остаточные напряжения в поверхностных слоях определялись по деформациям после выточки и разрезки колец. Измерения деформаций колец после расточек и разрезов производились микрометром, что позволило в течение нескольких часов исследовать десятками образцов по нескольким режимам закалки. Это разрешало быстро устанавливать режим закалки, необходимый для получения желаемого распределения напряжений.

Перед выбором методики определения остаточных напряжений было проведено предварительное исследование.

Образцы диаметром 40 мм и высотой 50 мм, изготовленные из стали 40ХНМ, подвергались поверхностной закалке при нагреве на машинном генераторе. Три серии образцов (по 6 шт. в каждой серии) закалялись

водой, эмульсией и маслом. Глубина закаленного слоя была около 4,5 мм. На двух образцах из каждой серии напряжения определялись путем выточки и разрезки колец. Из образцов изготавливались кольца с толщиной стенки 6 мм; при этом наружный диаметр увеличивался на 0,02—0,03 мм. После разрезки колец диаметр уменьшался на 0,4—0,5 мм. В остальных четырех образцах каждой серии напряжения определялись путем последовательной обточки. Деформация образцов измерялась через 0,5 мм глубины снятого слоя. После каждой обточки на такую глубину внутреннее отверстие диаметром 18 мм изменяло свой размер на величину порядка 0,003 мм (измерения производились на оптиметре с точностью 0,001 мм).

На рис. 2 приведены эпюры напряжений, построенные путем последовательной обточки образцов (I), а также выточки и разрезки колец (II). Как видно из рис. 2, значения напряжений, полученные при выточке из образца одного кольца, мало отличаются от значений напряжений, полученных при определении путем последовательной обточки образцов.

Методом Жалакуцкого—Давиденкова удобно определять напряжения в деталях переменного сечения, например в шестернях или дисках переменной толщины. Осевые напряжения определяются по деформациям брусков, вырезанных из деталей вдоль оси. Для исследования распределения напряжений по всему сечению детали ее следует разрезать

на несколько колец, при этом чем больше число колец, тем точнее можно построить эпюру напряжений [4].

В заключение можно сказать, что в связи с упрощениями, которые

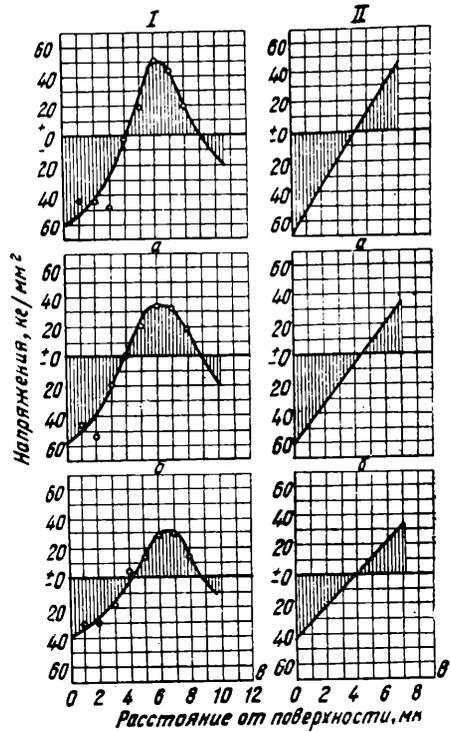


Рис. 2. Эпюры остаточных напряжений в поверхностно закаленных образцах (сталь 40XHM). Охлаждение при закалке:

а — водой; б — эмульсией; в — маслом

вводились при использовании метода Жалакуцкого-Давиденкова, мы легко и быстро получали весьма ценные данные по остаточным напряжениям в поверхностно закаленных образцах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Кудрявцев, Внутренние напряжения как резерв прочности в машиностроении, Машгиз (1951).
2. И. Е. Конторович и Д. Е. Лившиц, Остаточные напряжения в стали, Оборонгиз (1943).
3. М. С. Коссой, Остаточные напряжения и циклическая прочность конструкционной стали при поверхностной индукционной закалке, ЦНИИТМАШ, кн. 39, Машгиз (1950).
4. Н. Н. Давиденков, Заводская лаборатория, VI, 8 (1937); XVI, 2 и 12 (1950).

Е. С. БЕРКОВИЧ

## КОНТРОЛЬ ТВЕРДОСТИ ПЯТКИ ШПИНДЕЛЕЙ ВЕРЕТЕН БЕЗ ПОРЧИ ПОВЕРХНОСТИ

(Институт машиноведения Академии наук СССР)

Одной из важных задач развития метода испытания на микротвердость является применение и использование этого метода и аппаратуры для контроля деталей в условиях производства.

Ранее был описан способ контроля часовых деталей малого размера<sup>1</sup>. В настоящей заметке описывается способ применения этого метода для определения микротвердости пятки шпинделей веретен. Длина шпинделя равна 300 мм, а сама пятка имеет форму полусферы радиусом всего 0,4—0,5 мм.

Обычно при измерении твердости пяточной части веретена методом вдавливания ограничиваются проверкой не самой пятки, а подпяточного конуса. Однако само острие пятки в процессе шлифования или термообработки, вследствие прижогов или обезуглероживания, может иметь совершенно иную твердость по сравнению с твердостью подпяточного конуса.

Описываемый метод позволяет определять твердость пятки непосредственно из ее рабочей поверхности, т. е. на самой вершине сферы. При этом порча этой поверхности оказывается ничтожной. Описываемый метод осуществляется при помощи модифицированного стандартного прибора ПМТ-3. Для установки испытуемого шпинделя на приборе ПМТ-3 и для быстрого и точного подведения пятки полострие алмаза и под объектив нами разработан специальный столик, устанавливаемый вместо обычного столика этого прибора.

Устройство столика показано на рисунке. К основанию 1 прикрепляется неподвижно нижняя коническая опора 2 столика, по которой вращается точно пригнанная верхняя опора 3. На верхнюю подвижную опору столика монтируются нижние и верхние салазки 4 и 5, которые можно взаимно перпендикулярно перемещать на длину 8—10 мм для точной установки вершины пятки шпинделя 6 под микроскопом. К плите верхних салазок 5 крепится центрировочная втулка 7, имеющая внутри контр-конус шпинделя для точной установки его пятки. Для выхода поверхности пятки наружу во втулке 7, в верхней ее части, имеется отверстие.

К нижней части центрировочной втулки 7 крепится на резьбе трубка 8 с боковыми вырезами (окнами); через такое окно в трубку вставляется испытуемый шпиндель веретена. В нижней части трубки 8 имеется вкладыш 9, перемещающийся во втулке 10. Эта втулка закрепляется

неподвижно к трубке 8. Под действием спиральной пружины, помещенной во втулке 10 и поджатой гайкой 11, вкладыш 9 всегда занимает крайнее верхнее положение во втулке.

Для помещения в трубку 8 испытуемого шпинделя необходимо вкладыш 9 оттянуть за ручку 12 книзу, заложить через одно из окон в трубке 8 шпиндель, упереть его верхний конец (пятку) в контр-конус втулки 7, а другой, также конусный конец шпинделя поместить в центровую заточку

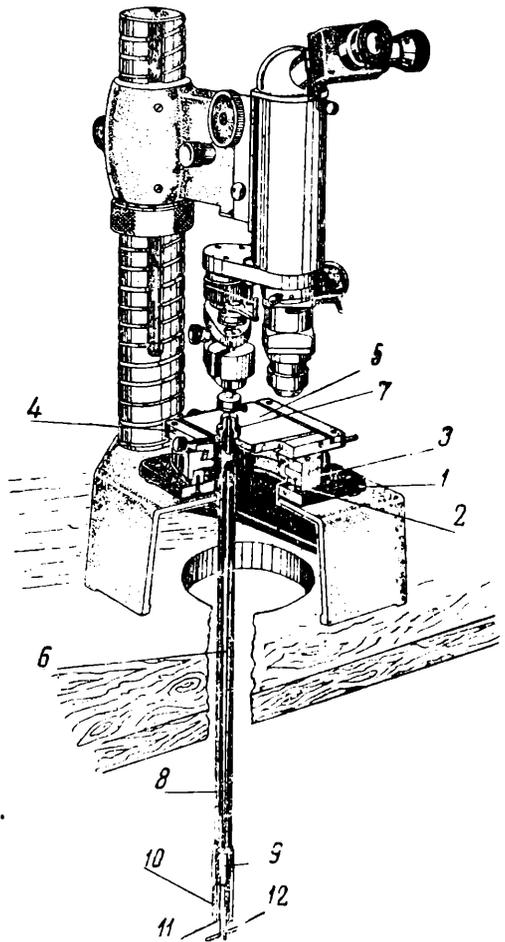


Схема испытания пятки шпинделя веретен на микротвердость с помощью модифицированного прибора ПМТ-3

вкладыша 9. Затем следует отпустить ручку 12, и шпиндель остается прижатым к контр-конусу втулки 7.

Таким образом с помощью описанного приспособления удается закрепить длинный шпиндель в приборе ПМТ-3. Что касается самого процесса измерения твер-

<sup>1</sup> А. Д. Курицына, Е. С. Беркович и М. М. Хрущов, Заводская лаборатория, №11, 10 (1947).

дости на этом приборе, а также контроля его исправности, то эти вопросы достаточно полно освещены ранее<sup>2</sup>. Следует указать лишь, что перед испытанием на твердость поверхность пятки нужно заполировать самой тонкой пастой ГОИ (1—2  $\mu$ ). Можно рекомендовать следующий способ полировки: на кружок диаметром 40—50 мм из листового текстолита (или фанеры) толщиной 6—8 мм приклеивают ватманскую бумагу, на которую наносят тонкий слой пасты, смоченной керосином.

Для полировки поверхности пятки необходимо провести по ней всего лишь несколько раз этим кружком, после чего следует зачистить пятку, что удобно выполнить таким же кружком с наклеенной на него чистой и сухой чертежной бумагой. Таким же образом производят удаление нанесенного на пятку отпечатка.

Испытание на твердость следует произ-

\* М. М. Хрущов и Е. С. Беркович. Прибор ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость, изд. АН СССР (1950).

А. Д. Курицына, Заводская лаборатория, XVI, 4 (1950).

водить с нагрузкой 200 г; при больших нагрузках происходит искажение формы отпечатка, а уменьшение нагрузки приводит к увеличению относительной ошибки измерения диагонали отпечатка.

На самой вершине пятки возможно нанести только один отпечаток, диагональ которого для случая термообработанной стали равна около 20  $\mu$  (глубина около 3  $\mu$ ). Операция нанесения и удаления отпечатков может производиться несколько раз, если необходимо проверить однородность поверхностного слоя пятки по глубине.

Производительность описанного метода измерения весьма высока. За 8 час. можно измерить твердость 350 шпindelей.

Следует также отметить, что при наблюдении поверхности пятки под микроскопом прибора ПМТ-3, имеющего увеличение около 500, можно выявить поверхностные дефекты пятки, как-то: граненость, эллипсность, качество отделки поверхности и т. п. Использование в этих целях прибора ПМТ-3 в качестве металломикроскопа способствует повышению качества шпindelей веретен при их отбраковке.

## Г. Г. АНДРОНОВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ МЕТОДОМ ЦАРАПАНИЯ

Для определения твердости стальных деталей нами применен метод царапания испытуемой поверхности детали специально изготовленными стальными брусками размером 15 × 15 × 75, характеризующимися различной твердостью. Бруски изготовляются из стали марки У12А и термически обрабатываются на твердость от 40 до 65  $R_c$  с интервалом в 3 единицы. После термической обработки все 6 граней шлифуются до получения острых углов.

Перед испытанием поверхность детали должна быть очищена от грязи, отшлифована и обезжирена. Царапание испытуемой поверхности углом бруска следует производить при небольшом нажиме (угол наклона бруска к поверхности должен быть около 45°).

Первую риску проводят бруском, имеющим наивысшую твердость, затем брусками с последовательно уменьшающимися твердостями до тех пор, пока последний

брусок не будет оставлять царапины на поверхности испытуемой детали.

Изношенность углов брусков определяется параллельной проверкой твердости деталей на приборе Роквелла или царапаньем контрольных эталонных плиток, служащих для проверки правильности работы прибора Роквелла. Изношенность может быть определена также тщательным осмотром с помощью лупы или царапанием поверхности соседних менее твердых брусков более твердыми.

Частое применение брусков для испытания стали на твердость методом царапания связано с их износом и перешлифовкой. Поэтому испытывать на твердость методом царапания следует только те детали, твердость которых на приборе Роквелла определить нельзя, например, внутреннюю поверхность цилиндрических втулок, поверхность деталей сложных форм и крупных деталей.

# ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Е. Я. ЗАРВИН и Н. И. ШИРОКОВ

## УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ, ШЛАКЕ И ФЕРРОСПЛАВАХ

(Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе)

Современное исследование изменения газонасыщенности металла в процессе мартеновской плавки требует параллельного определения содержания водорода в металле, шлаке и ферросплавах. Наиболее распространенным и достаточно надежным методом определения содержания водорода в металле и шлаке является метод вакуумной экстракции водорода из проб, отобранных из жидкой ванны и резко охлажденных в процессе их отбора.

Для изучения изменения содержания водорода нами успешно используются универсальные установки, схема которых изображена на рис. 1. Определение ведется следующим образом. Испытуемая проба *З* весом в 40 г, после очистки ее поверхности, обезжиривания и взвешивания, помещается под шлиф *Ж*. Подъемом уравнивательной склянки *М* с помощью механизма *Ш* повышается уровень ртути в коротком колене трубы *Г* до крана *К*<sub>1</sub>, после чего этот кран закрывается. Затем проба передается в трубу *Г* с помощью электромагнита. К этому моменту кварцевый поплавок *Е* находится в нижнем крайнем положении и платформа его опирается на верхнюю часть трубы *Д*. Подъемом склянки *М* уровень ртути в трубе *Г* повышается, испытуемая проба подводится к платформе поплавка и электромагнитом устанавливается на ней.

После этого открывается кран *К*<sub>2</sub> и поплавок *Е* вместе с испытуемой пробой поднимается в кварцевую трубку *Б* до упора металла в накопитель термодары, затем кран *К*<sub>2</sub>

перекрывается. Верхняя часть трубки *Б* находится внутри печи сопротивления *А*. Печь может перемещаться в вертикальном направлении с помощью механизма *Щ*. При выведении образца из установки операции проводятся в обратном порядке.

Описанное устройство позволяет производить подачу и выведение образцов без нарушения вакуума и без снижения температуры печи, что сокращает продолжительность опыта и увеличивает пропускную способность установки за счет устранения периодической длительной ее дегазации. При этом в вакууме находится только одна испытуемая проба, благодаря чему увеличивается точность и надежность анализа.

С помощью ртутного диффузионного насоса *К* в установке создается разрежение порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст., контролируемое вакуумметром *Н*. Экстрагируемые из нагретого образца газы, при открытом кране *К*<sub>4</sub> и закрытых кранах *К*<sub>5</sub> и *К*<sub>6</sub>, передаются в капельнортутный насос.

Для увеличения производительности и повышения надежности работы капельнортутный насос был несколько изменен. Внутренний диаметр капилляров был увеличен до 1,5 мм, и были поставлены краны *К*<sub>7</sub>, позволяющие регулировать и менять скорость подачи ртути в каждый из капилляров *Р*. Количество отсасывающих капилляров было увеличено до трех, а подающих ртуть *Т* — до двух. Извлеченные из испытуемой пробы газы по капиллярам *Р* передаются в заполненный ртутью газосборник *Х*, а затем в



Некоторые исследователи считают, что если вакуумную экстракцию проводить при нагреве пробы металла до  $600-650^{\circ}$ , то полученные газы нацело состоят из водорода. Произведенные нами 450 анализов углеродистого металла показали, что в экстрагированных газах содержится от 70 до 100% водорода.

Извлеченные из проб металла, шлака и ферросплавов газы анализировались на газоанализаторе, аналогичном прибору системы ВТИ, но с уменьшенными измерительной бюреткой (до  $30 \text{ см}^3$ ), камерой сжигания (до  $40 \text{ см}^3$ ) и поглотительными сосудами. Малый внутренний диаметр левой части бюретки Ц (5 мм) и значительная ее длина (260 мм) позволяли измерять объем газа с точностью до  $0,01 \text{ см}^3$ . Гребенка

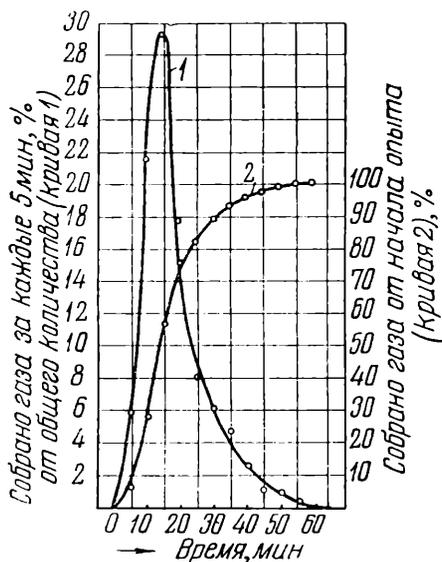


Рис. 2. Характер выделения водорода из пробы металла ( $C=0,64\%$ )

газоанализатора изготовлялась из капилляра с внутренним диаметром 1 мм. Количество поглотительных

сосудов уменьшено до четырех. Для облегчения выполнения анализа собранных газов в случае необходимости объем их увеличивался до  $10-12 \text{ см}^3$  за счет добавления чистого азота.

Изучение процесса отсоса газа из проб металла (рис. 2) и шлака (рис. 3) в описанных установках

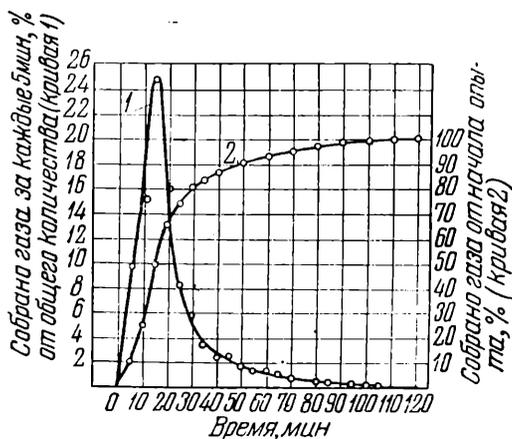


Рис. 3. Характер выделения водорода из пробы шлака

показало, что основная часть водорода выделяется в первые 20 мин. Для металла процесс экстракции завершается в среднем за час, для шлака — за 2—3 часа.

Как показало длительное исследование, характер кривых отсоса газов остается неизменным при условии постоянства температуры опыта и веса испытуемых проб. За 8 час. непрерывной работы установки обычно выполнялся анализ 5—6 проб металла или 3—4 проб ферросплавов и шлака. После окончания работы установка остается под вакуумом, и последующие опыты не требуют дополнительного времени на приведение установки в рабочее состояние.

Анализы большого числа параллельно отобранных проб показали высокую сходимость результатов.

У

Г. Г. ЦУРИНОВ и В. А. ВОЛЬНОВА

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СТОЛИК К МИКРОСКОПУ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР)

В литературе описан столик для исследований превращений металлов в вакууме при низких температурах [1, 2]. Для микроструктурного фазового анализа органических веществ также необходим удобный столик к поляризационному микроскопу [3], позволяющий работать в широком диапазоне температур и увеличений, допускаемых оптической системой микроскопа.

Предлагаемая конструкция универсального столика сочетает в себе охлаждающую и нагревательную системы, что позволяет проводить наблюдение процессов кристаллизации, плавления и полиморфных превращений различных веществ на основе изменения интерференционной окраски в интервале температур от  $-150$  до  $+300^\circ$  без опасности конденсации влаги на объекте исследования и оптике микроскопа.

Металлический корпус столика может охлаждаться жидким азотом, что позволяет изучать образец при весьма низких температурах. Наличие электрического нагревателя позволяет осуществлять последовательное нагревание от низких температур до достаточно высоких при любых увеличениях, допускаемых оптической системой микроскопа. Конденсация влаги предупреждается непрерывным током сухого газобразного азота, омывающего объектив микроскопа.

Универсальный столик (рис. 1) представляет собой металлический латунный корпус 1 с полый крышкой 2, имеющей двойное дно. Внутри корпуса расположен улиткообразный канал, по которому циркулирует жидкий азот, поступающий через входной рожок 3. Из корпуса жидкий азот по отводной трубке 4 попадает в пространство между двумя стенками крышки столика, где происходит его испарение. В центре крышки имеется отверстие, в которое входит объектив. В зазор между

объективом и крышкой проходит часть сухого азота, обдувающего объектив и исследуемый предмет.

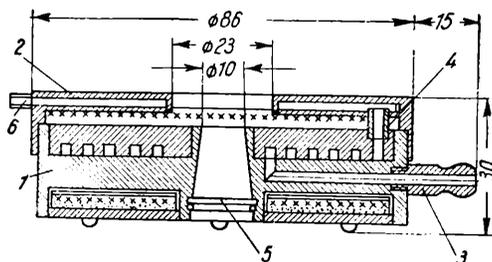


Рис. 1. Схема конструкции универсального столика

В конце конусообразного отверстия, имеющегося в дне столика, вставляется стеклышко 5 для предохранения от конвекционных токов воздуха. Часть паров азота подводится через отвод 6 под столик микроскопа в пространство между конденсорной линзой и оптическим стеклышком столика, омывая непрерывно эту часть оптической системы.

В нижней части корпуса столика расположен электронагреватель с изолированными выводными контактами.

Во время работы столика, когда крышка закрыта, предметное стекло с объектом и термопарой вносится в столик через специальную прорезь. Для укрепления предметного стекла на столике служат зажимы.

Детальная схема универсального столика представлена на рис. 2. Столик работает следующим образом. В металлический охлаждающий сосуд 1 емкостью 5 л опускается медная трубка 2 длиной 540 мм и диаметром 5 мм с нагревателем 3 (испаритель). Нагреватель состоит из фарфоровой одноканальной трубки длиной 80 мм и диаметром 3 мм, на которую наматывается спираль из 2-м никелевой проволоки диаметром 0,3 мм. На медную трубку и отводные концы нагревателя надевается металлический тройник 4, по ко-

тому проходят провода от нагревателя к амперметру 5 и двухамперному лабораторному автотрансформатору 6.

Металлический тройник соединяется герметически с сосудом 1 каучуковой трубкой 7. Медная трубка 2 присоединяется к стеклянной дьюаровской трубке 8, через которую подается жидкий азот в столик.

В процессе работы часто встречается необходимость перехода от охлаждения к прогреву столика. При этом для устранения конденсации влаги в оптической системе к металлическому патрубку 4 присоединяется стеклянный тройник 15, соединенный каучуковой трубкой с тройником 11. После выключения охлаждающей системы столика и включе-

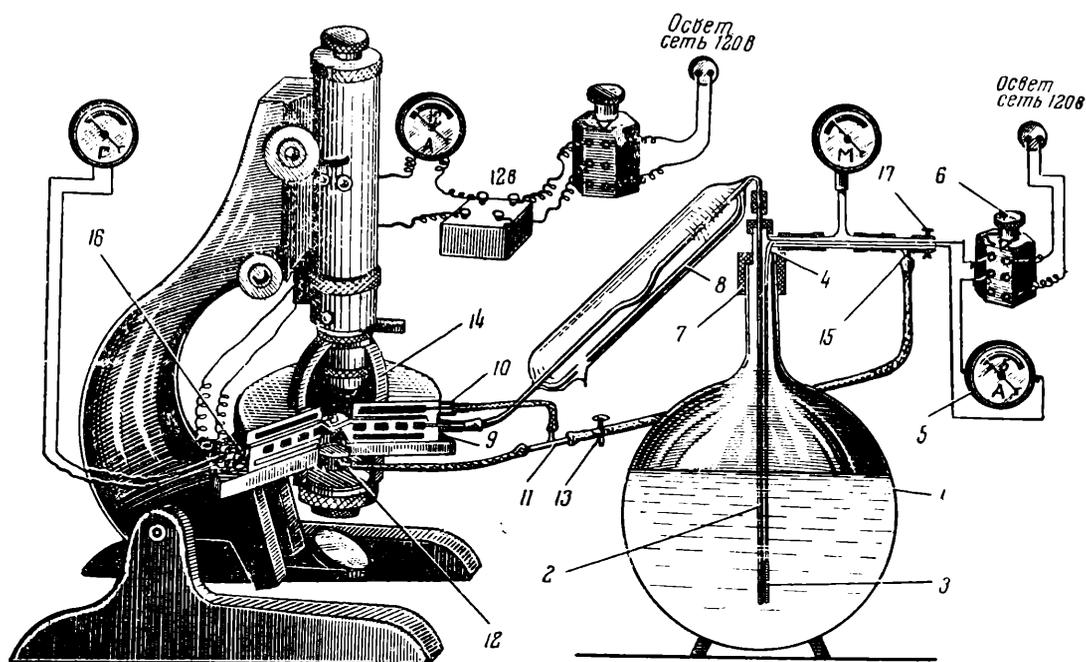


Рис. 2. Общая схема работы универсального столика к микроскопу

При этом, когда работает нагреватель 3, в сосуде 1 создается давление паров азота, благодаря чему жидкий азот поступает в металлическую трубку 2 и оттуда через трубку 8 и входной отвод 9 в столик. Из столика через верхний отвод крышки 10 пары испарившегося сухого азота попадают в тройник 11 и через каучуковую трубку 12 непрерывно обдувают конденсор микроскопа и стеклышко, находящееся в дне столика. Во время охлаждения столика зажим 13 должен быть закрыт.

При охлаждении и нагревании столика объектив микроскопа защищается от окружающего воздуха ватным чехлом 14, что предохраняет его от запотевания, так как часть сухого азота заполняет пространство между крышкой и предметным стеклом, на котором находится препарат.

электронагревателя, расположенного в дне столика 16, открывается зажим 13, вследствие чего жидкий азот перестает подаваться в столик и пары его начинают поступать лишь во внешнюю цепь через тройники 15 и 11. В этом случае давление в системе уменьшается зажимом 17, и в систему поступает лишь парообразный азот.

Скорость охлаждения столика регулируется зажимом 17, с помощью которого достигается необходимое давление в сосуде 1, контролируемое по манометру М, а также величиной силы тока в нагревательной спирали испарителя 3, регулируемой автотрансформатором 6.

Для предохранения от конденсации влаги крышку и дно столика покрывают асбестовым чехлом, на который наносят слой нитролака.

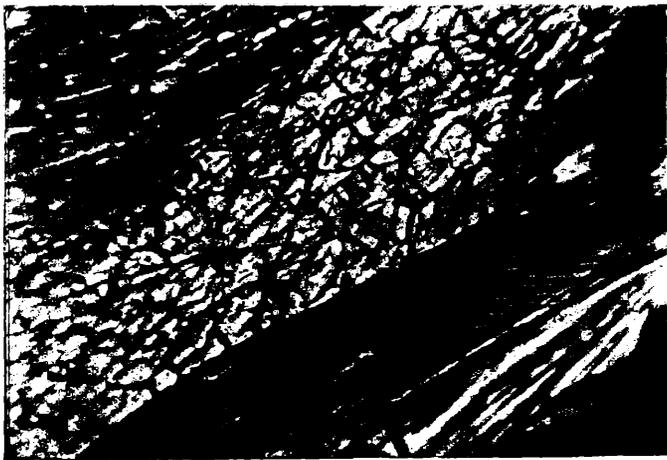


Fig. 1. Micrograph of the structure of the ...

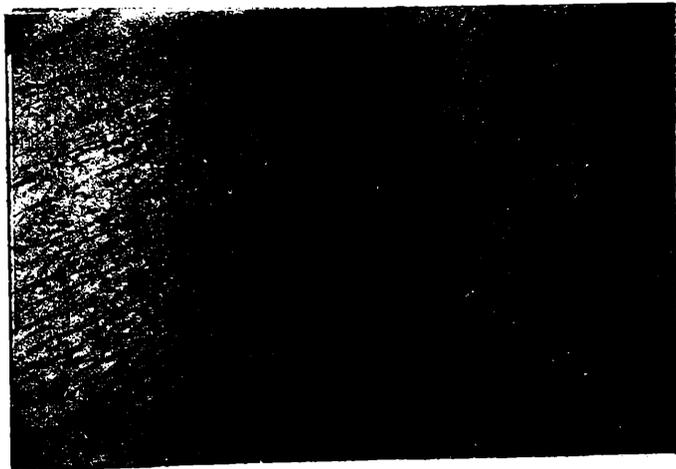


Fig. 2. Micrograph of the structure of the ... (remnants of ...)

Температура исследуемого объекта измеряется медь-константановой или какой-либо другой термопарой с сечением проволоки 0,3—0,2 мм. Спай термопары раскатывается на вальцах до толщины 0,1—0,05 мм. Термопара прикрепляется к предметному стеклу зажимом в виде упругой пластинки так, чтобы спай ее непосредственно соприкасался с исследуемым объектом.

Термопара градуируется по температурам плавления или кристаллизации реперных веществ, определяемым контрольным прибором.

Постоянная температура охлаждающего столика поддерживается с помощью механического прерывательного устройства, включаемого в цепь подачи жидкого азота. Механический прерыватель представляет

собой самостоятельную схему, разработанную Г. Г. Цуриновым и используемую при дифференциальном термическом анализе при низких температурах.

В качестве иллюстрации работы при низких температурах столика на рис. 3, 4 и 5 приведена микроструктура растворителей (ацетон и хлороформ), снятая в поляризованном свете при увеличении 60 на цветную пленку. Для некоторых объектов (ацетон) наблюдается изменение интерференционной окраски, связанное, очевидно, с полиморфным превращением. Таким образом, микроструктурный фазовый анализ, в том числе и съемка картины развития превращений на киноленту [4], могут быть сравнительно легко проведены при весьма низких температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Головчинер и Г. В. Курдюмов, Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, 98 (1951).
2. Я. М. Головчинер, Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, 232 (1951).
3. Г. Б. Равич, Научные чтения МПН СССР, 147, Пищепромиздат (1952).
4. Г. Б. Равич и В. А. Вольнова, Заводская лаборатория, 8, 950 (1951).

В. Н. ВЕРЦНЕР

### ПОЛУЧЕНИЕ МАЛЫХ УВЕЛИЧЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ ЭМ-3

В некоторых электронномикроскопических исследованиях оказывается полезным получение изображений с малыми увеличениями, сравнимыми с увеличениями световых микроскопов. В частности, подобные микрофотографии облегчают трактовку результатов электронномикроскопических исследований, так как дают возможность непосредственно сравнивать снимки, полученные обоими методами. Кроме того, в отдельных случаях электронномикроскопических исследований полезно иметь возможность сфотографировать большой участок исследуемого объекта для облегчения ориентировки.

Электронномикроскопические исследования с малыми увеличениями могут быть осуществлены весьма несложно в случае электронного микроскопа ЭМ-3. Для этого

из проекционной линзы следует вынуть полюсные наконечники, тогда увеличение микроскопа будет изменяться в пределах



от 250 до 1100 раз. Для наблюдения промежуточного изображения следует поставить экран с отверстием диаметром 8 мм, чертеж которого показан на рисунке.

Е. В. ДОНАТ и Э. Я. ТУРХАН

## ПОПЛАВКОВЫЙ ПРИБОР ДЛЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА

(Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда, г. Свердловск)

В настоящее время наиболее широкое распространение получили весовые методы седиментационного анализа и, главным образом, метод Н. А. Фигуровского [1], отличающийся сравнительной простотой устройства и точностью.

В настоящей работе сделана попытка создать более простой в обслуживании и изготовлении, хотя и несколько менее точный, седиментометр, основанный на использовании поплавковых приборов.

Прибор (рис. 1) представляет собой тонкостенную стеклянную трубку 1, диаметром 5—7 мм и длиной 150—200 мм, сужающуюся в верхней части до диаметра 2 мм. Длина верхнего более узкого участка равна 100—150 мм. Груз 2 (дробь) в нижней части трубки обеспечивает устойчивое плавание ее в жидкости в вертикальном положении. Глубина погружения регулируется путем уменьшения или увеличения груза, для чего нижний конец трубки не запаивается, а закрывается резиновой пробкой 3. Чтобы груз не перемещался внутри прибора, над грузом внутри трубки устанавливается специальная пробочка 4. На нижнюю часть трубки надевается выпуклая чашечка 4, которую можно перемещать по высоте трубки. Это позволяет проводить анализы при различной высоте оседания, в зависимости от степени дисперсности суспензии. Чашечка изготовлена из листового алюминия и крепится на стеклянной трубке с помощью кусочка резинового шланга, входящего в отверстие чашечки.

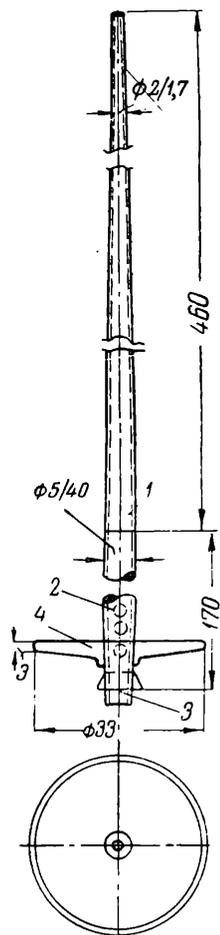


Рис. 1. Схема поплавкового седиментометра

Анализ производится следующим образом. В цилиндре диаметром 60 мм, емкостью 1—1,5 л готовят суспензию концентрацией 1—1,5 г/л. Перед началом анализа суспензию тщательно перемешивают мешалкой (стеклянной трубкой с надетой

на нее резиновой пробкой с несколькими отверстиями); затем поплавковый седиментометр быстро опускают в суспензию, и цилиндр закрывают сверху пластиной с отверстием, в которое проходит верхняя часть седиментометра. Последняя должна подниматься над уровнем жидкости на определенную высоту, не меньшую, чем глубина погружения прибора за время анализа. Отсчет производят по верхнему концу стеклянной трубки с помощью миллиметровой шкалы, установленной на металлической пластинке. Для удобства отсчета отверстие в пластинке находится непосредственно у шкалы, а верхняя часть седиментометра окрашивается.

Для ускорения получения первого отсчета целесообразно шкалу с крышкой предварительно надеть на поплавковый седиментометр и опустить в суспензию, как только будет закончено перемешивание.

Глубина погружения поплавкового седиментометра при оседании суспензии зависит от площади чашечки, диаметра верхней части прибора и веса дисперсной фазы, выпавшей на чашечку. Меняя эти величины и соотношения между ними, можно достигнуть желаемой глубины погружения (в зависимости от дисперсности пыли).

Можно предполагать, что большая глубина погружения не является отрицательным качеством прибора. Наоборот, более быстрое опускание прибора в начале анализа не дает возможности осесть на чашечку мелким частицам, находящимся вблизи нее и оседающим со скоростью, меньшей скорости опускания чашечки. Эти частицы начнут оседать лишь после выпадения крупных фракций, когда чашечка начнет опускаться медленнее.

Первый прибор, работавший на этом принципе, представлял собой обыкновенный ареометр с надетой на его грузеvidную часть шайбой<sup>1</sup>. Описываемая конструкция создана в результате изменения первоначальной конструкции путем максимально возможного уменьшения ее объема. Внесенные в прибор усовершенствования позволили устранить влияние ряда недостатков, исключающих возможность практического применения прибора, как-то:

- 1) слишком большое изменение высоты оседания (учитываемое при расчете размеров частиц) в процессе анализа суспензий даже при весьма малых концентрациях дисперсной фазы;
- 2) перемещение прибора в жидкости во время анализа;
- 3) возможность изменения пловучести прибора при оседании суспензии в резуль-

<sup>1</sup> Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, стр. 185 (1948)

тате одновременного действия двух факторов: накопления на чашечке осадка суспендированного вещества и изменения веса вытесняемой прибором жидкости



Рис. 2. Зависимость погружения поплавкового седиментометра от величины нагрузки на чашечку: 1 — седиментометр с диаметром цилиндрической части 5 мм; 2 — с диаметром 7 мм

вследствие изменения плотности суспензии. Особо следует остановиться на влиянии поверхностных явлений на работу прибора. Это влияние, имеющее место в значительно меньшей степени также и у весов

вающий в чистой воде, и затем отпустить его, то он не вернется в первоначальное состояние, а вследствие сопротивления подъему прибора со стороны мениска останется на 1—2 мм глубже. Пока подъемная сила значительно больше сил сопротивления мениска, прибор поднимается сравнительно быстро; по мере того, как подъемная сила убывает, скорость подъема замедляется, и когда выталкивающая сила уравновешивается сопротивлением мениска, прибор останавливается.

При анализе это явление сказывается следующим образом. Прибор начинает опускаться не сразу после начала оседания суспензии, а лишь когда вес выпавшей на чашечку дисперсной фазы превысит сопротивление, оказываемое погружению мениском. Тогда начинается движение прибора; оно в начале происходит более быстро, а затем достигает нормальной скорости.

В результате, при построении кривой оседания, иногда получается небольшой ее излом (выпуклость вниз). Чтобы это не исказило результаты, необходимо соединить точки обычным образом — выпуклостью в сторону оси ординат, не учитывая первые две-три выпавшие точки.

Для устранения влияния поверхностных явлений необходимо поверхность трубки обезжиривать хромовой смесью и покрывать ровным тонким слоем парафина.

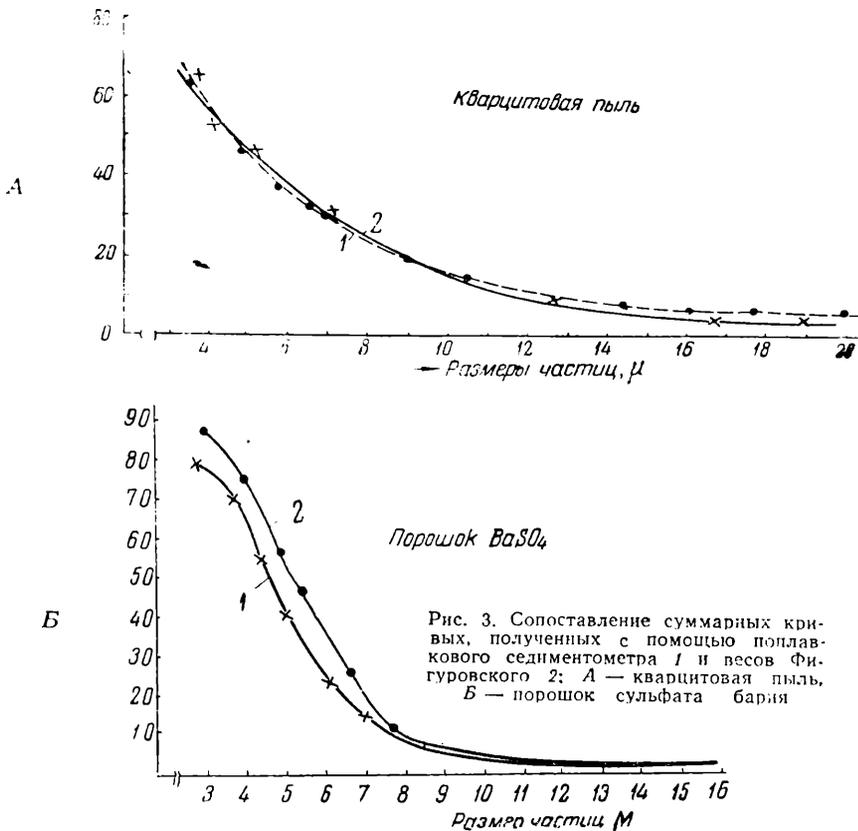


Рис. 3. Сопоставление суммарных кривых, полученных с помощью поплавкового седиментометра 1 и весов Фигуровского 2: А — кварцевая пыль, Б — порошок сульфата бария

Фигуровского, насколько нам известно, еще не отмечалось в специальной литературе. Если рукой погрузить прибор, пла-

Влияние поверхностных явлений особенно велико при небольших диаметрах верхней части прибора (менее 1 мм). В нашем

приборе наружный диаметр трубки равен 2 мм, и действие поверхностного натяжения при достаточной чистоте поверхности делается менее заметным.

Для проверки точности прибора определялся характер зависимости между глубиной погружения и нагрузкой, помещенной на чашечку. Результаты представлены на рис. 2.

Далее проводились параллельные седиментационные анализы мелкодисперсной

пыли и порошка сульфата бария с помощью разработанного прибора и весов Фигуровского.

Результаты наблюдений представлены на рис. 3 А и Б.

Приведенные результаты получены при примерно равных глубинах погружения приборов в суспензию и при начале отсчета через одинаковые промежутки времени после начала опыта.

Е. С. НЕПОРЕНТ и Л. М. ОРАНСКИЙ

### ПРОСТОЙ МАНОМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ УПРУГОСТЕЙ НАСЫЩЕННЫХ ГОРЯЧИХ ПАРОВ

Определение упругости паров, нагретых выше 50—80°, значительно затруднено в интервале давлений 0,01—0,50 мм рт. ст. Этот интервал давлений не перекрывается распространенными типами манометров<sup>1</sup>. В связи с этим нами был построен прибор, схема которого приведена на рис. 1.

Пространство 1, содержащее пары исследуемого вещества, клапаном 2 отделяется от пространства 3, в котором поддерживается высокий вакуум. Клапан 2, тщательно шлифованный к кольцевому шлифу 4, прижимается к нему давлением исследуемых паров и натяжением кварцевой пружины 5. Натяжение пружины регулируется извне вертикальным перемещением подвеса 6. При постепенном ослаблении пружины достигается момент, когда вес клапана становится равным сумме натяжения пружины и давления паров. В этот момент клапан начинает отделяться от шлифа, пары проникают в пространство 3, создается противодавление, и клапан открывает отверстие. Непосредственно перед открытием отверстия на пружину действует сила, равная разности между весом клапана и суммарной реакцией давления паров, после открытия отверстия — только вес клапана. Таким образом, как смещение подвеса 6, так и расстояние, на которое отпадает клапан, пропорциональны давлению паров (поскольку растяжение пружины подчиняется закону Гука).

Смещение находящегося в вакууме подвеса 6 может осуществляться извне либо с помощью гофрированной томпаковой трубки («сильфон»), управляемой микрометрическим винтом, по которому производится отсчет в момент отпадания клапана, либо (как это показано на рис. 1), подвес 6 может перемещаться с помощью гибкой нити, наматываемой на вал 7. В этом случае расстояние, на которое отпадает клапан, измеряется в делениях окулярной шкалы микроскопа 8. Груз 9 около 50 г, создавая стабильное натяжение

нити, обеспечивает независимость показаний прибора от ее упругих свойств.

Температура вещества поддерживается термостатом 10. Во избежание конденса-

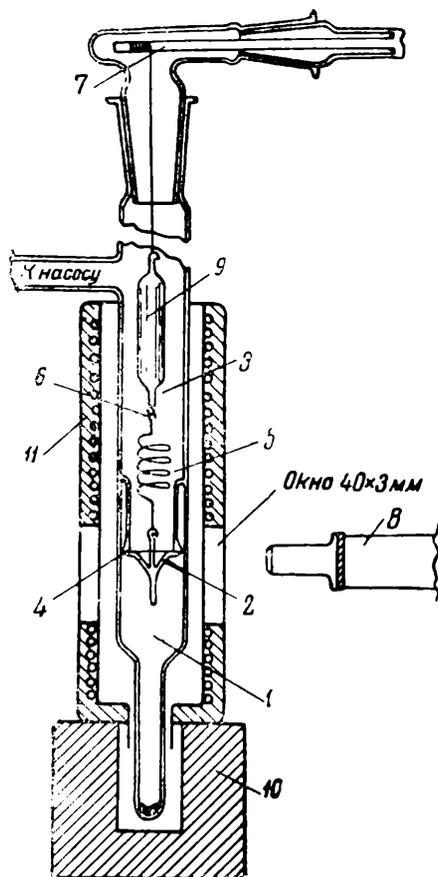


Рис. 1. Схема манометра

ции паров на деталях прибора, пространство, окружающее шлиф, а также пружина подогреваются электрической печью 11,

<sup>1</sup> К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат (1948).

имеющей окошки для наблюдения и освещения. Температура печи может изменяться в пределах до  $5^\circ$ . Все детали манометра выполнены из молибденового стекла.

Описываемый манометр измеряет давление прямым путем, и его показания не зависят от рода исследуемого газа. Прибор градуируется путем сопоставления его показаний с показаниями манометра Мак-Леода. На рис. 2 приведены градуировочный график прибора, имеющего

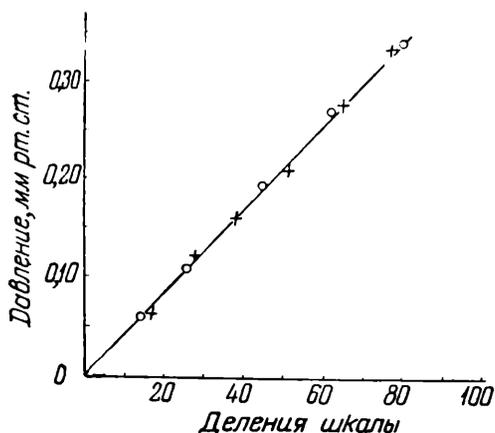


рис. 2. График градуировки манометра в соответствии с интересующим нас интервалом давлений сравнительно грубую кварцевую спираль чувствительностью  $6 \text{ мм/г}$ . Легко видеть, что градуировка линейна и стабильна (точки получены в двух сериях измерений с интервалом в две недели)<sup>2</sup>. Давлению в  $1 \text{ мм рт. ст.}$  отвечает смещение клапана в  $30,5 \text{ мм}$  (площадь клапана составляла около  $4 \text{ см}^2$ ).

Разброс точек на градуировочном графике обусловлен в значительной мере ошибками отсчета по манометру Мак-Леода<sup>3</sup>.

Стабильность работы прибора определяется отсутствием противодействия в пространстве 3 (рис. 1) и постоянством упругих свойств пружины. Для того, чтобы можно было пренебречь ошибкой, обусловленной противодействием, оно не должно превышать  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$  Такое противодействие без труда достигается с помощью лабораторной вакуумной установки со стеклянным диффузионным насосом.

<sup>2</sup> Для градуировки использовали сухой азот.

<sup>3</sup> Калибровка прибора должна проводиться в том же положении, в котором в дальнейшем будут проводиться измерения. *Ред.*

Для измерений применяется микроскоп с ценой деления окулярной шкалы  $0,13 \text{ мм}$  (объектив  $\times 2$ , окуляр  $\times 7$ ). Применять большие увеличения неудобно из-за сокращения свободного расстояния объектива. Разброс в отсчетах по окулярной шкале не превышает  $\frac{1}{2}$  деления. Таким образом, измерения давления могут быть проведены с ошибкой порядка  $0,003 \text{ мм рт. ст.}$ , что при давлении около  $0,1 \text{ мм рт. ст.}$  составляет 3%.

Нижний предел измерения ограничивается чувствительностью пружины и, по видимому, находится ниже  $0,01 \text{ мм рт. ст.}$  Верхний предел определяется максимальной нагрузкой, которую пружина может выдержать. Поскольку пружина подвергается динамическим нагрузкам, максимальный безопасный вес клапана составляет  $2,5 \text{ г}$ . В наших опытах вес клапана был равен  $2,25 \text{ г}$ , что позволяло измерять давления до  $0,4 \text{ мм рт. ст.}$  При больших давлениях даже при совершенно ослабленной пружине клапан не отпадает. Для измерения больших давлений порядка  $0,01$ — $1,0 \text{ мм рт. ст.}$  и выше нужно заменить пружину более грубой и подвесить к клапану дополнительный груз. Конструкция прибора разрешает легко осуществить эти операции<sup>4</sup>.

Существенным недостатком прибора является некоторая потеря вещества в момент открытия клапана, а также вследствие его просачивания под шлиф при закрытом клапане. Обычно  $0,2 \text{ г}$  вещества хватает на проведение  $10$ — $12$  измерений в интервале давлений ( $0,07$ — $0,35 \text{ мм}$ ); а этого вполне достаточно для построения интерполяционной кривой.

Как показали опыты и подсчеты, подтекание под шлиф, составлявшее в нашем приборе  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  моль в секунду, настолько незначительно, что обусловленное им понижение температуры поверхности вещества не превышает  $0,05^\circ$ .

Как показывает практика работы, построенный нами манометр позволяет быстро проводить измерения давления в интервале  $0,05$ — $0,50 \text{ мм рт. ст.}$  при температурах до  $200$ — $400^\circ$ . Интервал измеряемых давлений легко может быть расширен в обе стороны. Прибор прост в изготовлении и легко может быть собран самим исследователем.

<sup>4</sup> Как показал опыт, кварцевая пружина может быть заменена пружиной из молибденовой проволоки; этим исключается необходимость смены пружины при подвешивании груза. Аналогичная замена осуществлена в сорбционных весах Маколкиным (см. Заводская лаборатория, XV, 1209 (1949)).

А. Ф. БЕГУНКОВА

## ПРИБОР ДЛЯ БЫСТРЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Ленинградский институт точной механики и оптики)

Описываемый ниже плоский бикалориметр основан на теории регулярного режима<sup>1</sup>.

Прибор (рис. 1) состоит из металлического сердечника 1, кожуха 2 и дифференциальной термопары 3. Прибор может работать при симметричном и несимметричном заполнении. В первом случае сердечник помещается в середине кожуха, и

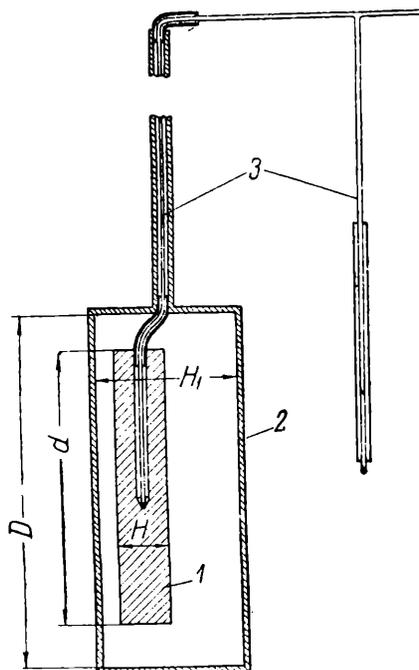


Рис. 1. Схема устройства плоского бикалориметра: 1 — сердечник; 2 — кожух; 3 — дифференциальная термопара

пространство между тем и другим заполняется испытуемым материалом. Во втором случае сердечник сдвигается с плоскости симметрии; тонкий слой материала закладывается между кожухом и сердечником с одной стороны, а все остальное пространство заполняется материалом с известным коэффициентом теплопроводности (дополнительный материал).

Испытание проводится следующим образом. Заполненный тем или иным способом прибор подогревается и погружается в ванну с тающим льдом или быстро перемешиваемой водой, или же расплавленным металлом. Объем жидкой среды должен значительно превышать объем прибора. Второй спай термопары помещается в ту же среду на расстоянии не менее 100 мм от бикалориметра. Таким образом,

дифференциальная термопара показывает разность температур сердечника и среды ( $\vartheta$ ). Наблюдая за изменением этой разности в зависимости от времени  $\tau$ , можно построить график  $\ln \vartheta = f(\tau)$ .

В силу основного положения теории регулярного режима зависимость должна изображаться прямой линией, причем тангенс угла наклона ее характеризует скорость охлаждения:

$$m = \frac{\ln \vartheta_1 - \ln \vartheta_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad (1)$$

График можно строить непосредственно по показаниям гальванометра N, не учитывая градуировки термопары.

При испытании различных материалов в плоском приборе возможны следующие случаи:

1. *Материал располагается симметрично относительно сердечника.* В этом случае надо приближенно оценить фактор

$$\kappa = \frac{c \cdot P}{c' \cdot P'} \quad (2)$$

где  $c$  и  $c'$  — удельные теплоемкости сердечника прибора и испытуемого материала;  $P$  и  $P'$  — вес сердечника и испытуемого материала соответственно. Не останавливаясь на выводе, приведем расчетные формулы.

а) Если  $\kappa \geq 3$ , то коэффициент теплопроводности испытуемого материала

$$\lambda = (A + BC') m \quad (3)$$

Здесь  $m$  — темп охлаждения, определенный из опыта;

$A$  и  $B$  — постоянные прибора:

$$A = \frac{H_1 - H}{2S} \cdot c \cdot P; \quad (4)$$

$$B = \frac{H_1 - H}{6 \cdot S}; \quad (5)$$

$H_1$  и  $H$  — размеры прибора,  $S$  — полная поверхность сердечника,

$$C' = c' \cdot P'. \quad (6)$$

Для применяемых в настоящее время эффективных термоизоляторов член  $BC'$  в формуле (3) составляет всего 3—5% от  $A$ , поэтому в первом приближении можно считать:

$$\lambda = A \cdot m \quad (7)$$

По этому методу могут испытываться зернистые, вязкие и слоистые материалы с малым объемным весом и малой удельной теплоемкостью, например, вата, опилки, мипора и т. д.

б) Если  $\kappa < 3$ , что может иметь место, например, при испытании шлаков, горных

<sup>1</sup> Г. М. Кондратьев, Приборы для скоростного определения тепловых свойств материалов, Ленмашгиз (1949).

пород и т. д., необходимо точно вычислить  $\lambda$  (по формуле 2). По графику, представленному на рис. 2, находится фактор  $B$ .

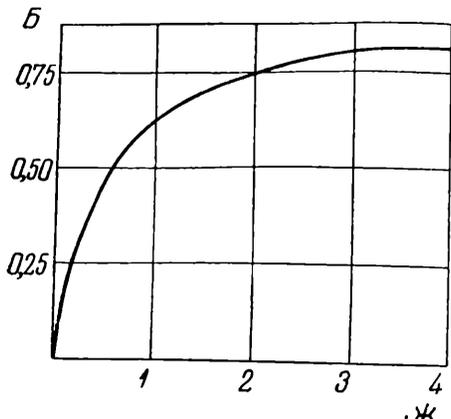


Рис. 2. График для определения фактора  $B$

Тепловое сопротивление  $R$  испытуемого слоя определяется как

$$R = \frac{B}{\Phi t} \quad (8)$$

Здесь

$$\Phi = \frac{cP}{S} \quad (9)$$

Коэффициент теплопроводности материала равен:

$$\lambda = \frac{(H_1 - H)}{2B} \Phi t \quad (10)$$

2. Материал располагается несимметрично относительно сердечника. В таком случае в качестве дополнительного мате-

Измерения при температуре 25°

Наименование материала	Вес 1 м <sup>3</sup> в кг	$\lambda$ ккал м.час °С
Асбестовый пух*	130	0,058
Асбест листовой . . .	840	0,108
Бакелитовый лак . . .	1400	0,250
Бумага . . . . .	730	0,083
Войлок шерстяной . . .	200	0,042
Войлок бумажный . . .	300	0,049
Войлок стеклянный . .	120	0,040
Вата . . . . .	92	0,054
Гетинакс . . . . .	1215	0,143
Губка искусственная*	160	0,038
Деревянная сепарация . . . . .	400	0,051
Замаска Менделеева . .	950	0,111
Замша . . . . .	340	0,046
Клеенка компрессная .	1260	0,083
Картон . . . . .	700	0,053
Мипора . . . . .	15	0,034
Микропористый эбонит с пористым наполнителем . . . . .	580	0,057
Мастика . . . . .	1200	0,250
Опилки* . . . . .	168	0,054
Песок речной* . . . . .	1680	0,260
Песок кварцевый* . . .	1640	0,260
Полихлорвиниловая пленка* . . . . .	1650	0,090
Пластмасса «Буна» . . .	1550	0,145
Резина пористая* . . . .	160	0,043
Резина . . . . .	1580	0,126
Сукно . . . . .	250	0,045
Ткань шерстяная . . . .	240	0,045
Текст олиг . . . . .	1400	0,124
Ткань «репс» . . . . .	600	0,065
Шлаковый материал*	1920	0,220

Примечания: 1. Материалы, отмеченные звездочкой, испытывались при симметричном заполнении прибора.  
2. Все материалы перед опытом выдерживались 1 месяц в комнате с относительной влажностью 45—50%.

риала, заполняющего свободное пространство в приборе, используются материалы с малым коэффициентом теплопроводности, малой теплоемкостью и малым объемным весом. Коэффициент теплопроводности дополнительного материала  $\lambda_d$  должен быть известен. Можно определить  $\lambda_d$ , например, пользуясь первым методом. Тепловое сопротивление испытуемого слоя составит:

$$R = \frac{1}{\frac{cP}{\pi d^2} t \frac{\lambda_d}{H_1 - H - \delta} - \frac{2\lambda_d}{D - d} \cdot \frac{4H}{d}} \quad (11)$$

Здесь  $D, d, H_1, H$  — размеры прибора,  $\delta$  — толщина испытуемого слоя.

Пользуясь описываемым плоским бикалориметром, можно находить зависимость коэффициента теплопроводности изоляционного материала от температуры или влажности.

На рис. 3 приведены некоторые результаты испытаний различных материалов.

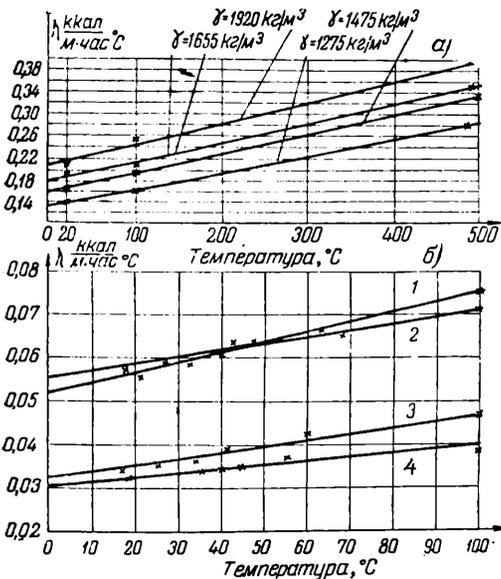


Рис. 3. Коэффициенты теплопроводности  $\lambda$  различных материалов в зависимости от температуры: а — шлак различного насыпного веса; б — 1 — опилки ( $\gamma = 160 \text{ кг/м}^3$ ); 2 — асбестовый пух ( $\gamma = 130 \text{ кг/м}^3$ ); 3 — мипора № 17 ( $\gamma = 16,3 \text{ кг/м}^3$ ); 4 — мипора № 25 ( $\gamma = 15,0 \text{ кг/м}^3$ )

Точность определения коэффициента теплопроводности и теплового сопротивления по описанному методу неодинакова для различных материалов и зависит от следующих факторов:

- 1) точности определения постоянных прибора;
- 2) погрешности измерения  $N$  и  $\tau$ , а также точности построения графика для определения темпа охлаждения <sup>2</sup>;
- 3) наличия воздушного зазора между испытуемым материалом и сердечником или кожухом прибора.

<sup>2</sup> Рекомендуется опыт повторять дважды. Разброс полученных значений не должен превышать 3%.

Погрешности последнего рода особенно велики при испытании материалов с большим коэффициентом теплопроводности, так как тепловое сопротивление материала будет сравнимо с тепловым сопротивлением воздушного слоя. Можно воздушный слой заполнить какой-нибудь мастикой, замазкой, воском и т. д. и учесть тепловое сопротивление нового слоя.

Общая точность метода для сыпучих материалов с  $\gamma \leq 1000 \text{ кг/м}^3$  оценивается в 3—5%; для слоев толщиной до 2 мм — в 3—5%, для остальных материалов (с учетом пункта 3) — в 5—10%.

В таблице приведены результаты, полученные при испытании в плоском приборе ряда материалов.

Ю. Б. ДУБИНКЕР и В. П. ДЬЯКОНОВА

## ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ КАУЧУКОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пластичность является одной из основных характеристик, определяющих технические свойства различных эластомеров и резиновых смесей. Многочисленные конструкции приборов для определения пластичности<sup>1</sup> (например, пластометр, описанный в ГОСТ 415—41) имеют ряд недостатков. С их помощью не может быть измерена пластичность высокопластичных натуральных каучуков.

Кроме того, пластичность в этих приборах выражается некоторыми условными величинами, не всегда точно отражающими упруго-пластические свойства материала.

Для устранения перечисленных недостатков нами построен и опробован специальный высокочувствительный прибор для определения пластичности и эластического восстановления разнообразнейших резиновых смесей и эластомеров.

Прибор назван сдвиговым пластометром, поскольку действие его основано на определении величины момента, вызывающего поворот цилиндра, концентрически расположенного внутри другого цилиндра. При этом пространство между цилиндрами заполнено испытуемым материалом.

Устройство прибора показано на рис. 1. На металлической плите 1, служащей основанием прибора, установлены шариковые подшипники 2, в которых свободно вращается ось 3 с укрепленным на ней уравновешенным рычагом 4 и стрелкой 5. Стрелка со шкалой 2 помещена внутри

закрытого кожуха 6. Передний конец оси снабжен шпилькой 7, служащей для фиксации внутреннего цилиндра во время определения пластичности. Перед кожухом на основании прибора укреплена пластина 8, выполненная из твердого

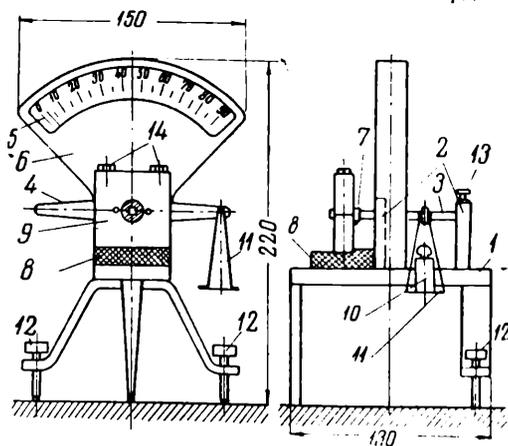


Схема устройства прибора

теплоизоляционного материала. На этой пластине помещается железный держатель образцов 9. Момент, вызывающий поворот внутреннего цилиндра, создается серией разновесов 10, помещаемых на подвеску 11. Для установки прибора в горизонтальном положении служат опорные винты 12. Помимо этого, прибор снабжен стопорным винтом 13, позволяющим фиксировать ось в любом положении.

Держатель образцов представляет собой параллелепипед размером  $48 \times 48 \times 10 \text{ мм}$ , состоящий из двух половин, скрепляемых болтами 14. В каждой по-

<sup>1</sup> Г. Ш. Израэлит, Механические испытания резины и каучука, Госхимиздат (1949).

Л. С. Фрумкин и Ю. Б. Дубинкер, Каучук и резина, № 12 (1938).

<sup>2</sup> Шкала имеет 90 делений с интервалом в 1°.

ловине держателя имеются полукруглые вырезы, образующие при скреплении половин цилиндрическое отверстие диаметром 16 мм. В это отверстие помещается образец из резиновой смеси. На расстоянии 1,0 мм от отверстия находится два малых отверстия, которые служат для удаления излишков материала, выпрессованного при изготовлении образцов. Внутренний поворотный цилиндр изготавливается из металлической трубки; внешняя поверхность его имеет рифление.

Методика изготовления образцов для испытаний на описываемом приборе заключается в следующем. Из шкурки каучука или резиновой смеси вырезают длинную ленточку толщиной 0,8—1,0 мм и шириной около 10 мм. Эту ленточку плотно наматывают на боковую поверхность внутреннего цилиндра. Диаметр получающегося таким образом рулона должен быть на 1—2 мм больше диаметра центрального отверстия держателя. В тех случаях, когда приготовление ленты невозможно, на цилиндр накладывают полосу материала таким образом, чтобы цилиндр был окружен приблизительно равномерным слоем толщиной около 6 мм. После этого внутренний цилиндр с образцом вкладывают в вырез нижней половины держателя; на него ставят верхнюю половину и затягивают ее болтами. При полной затяжке болтов цилиндрическое отверстие держателя оказывается заполненным испытуемым материалом. Так как на внутренний цилиндр накладывают заведомо избыточное количество материала, происходит его выпрессовка преимущественно в осевом направлении.

Прибор может давать точные результаты лишь при соблюдении строго одинаковых размеров образцов, отсутствия остаточных напряжений в нем и невозможности проскальзывания внутреннего цилиндра.

Для соблюдения этих условий после зажима образца в держателе необходимо тщательно обрезать выпрессованный материал заподлицо с плоскими поверхностями держателя, причем эту операцию следует производить не ранее, чем через 30—40 мин. после затяжки, для того чтобы закончился процесс релаксации напряжений в образце. В тех случаях, когда образцы обладают большой эластичностью, их следует выдерживать в течение указанного времени при температуре 70° и обрезку производить после охлаждения.

Вопрос о проскальзывании внутреннего цилиндра имеет чрезвычайно важное значение. В тех случаях, когда адгезия испытуемого материала к металлу, зависящая главным образом от типа эластомера, велика, не требуется никаких специальных мер для предотвращения этого явления. В тех же случаях, когда адгезия образца к металлу слишком мала, можно применять предварительный прогрев смеси, освежение поверхности растворителем или нанесение тончайших пленок из раствора испытуемого каучука

или смеси на поверхность внутреннего цилиндра.

Необходимо также отметить, что для правильной работы прибора внутренний цилиндр должен быть тщательно центрирован относительно отверстия держателя. Для этой цели размеры держателя подобраны таким образом, что при его установке на основании прибора ось внутреннего цилиндра находится на одном уровне с осью прибора. При надевании внутреннего цилиндра на ось он оказывается точно центрированным относительно отверстия держателя. Если определения пластичности производятся при повышенной температуре, весь прибор помещается в термостат, в котором выдерживают в держателе также приготовленные для испытания образцы. Выдержка образцов при заданной температуре перед испытанием имеет большое значение для получения стабильных результатов. Как показали опыты, продолжительность выдержки должна быть не менее 30—40 минут.

Характеристикой пластичности каучука или резины, определяемой прибором, является напряжение сдвига, соответствующее повороту внутреннего цилиндра в условиях, близких к равновесным, т. е. таким, когда приложенный момент уравновешивается силами сопротивления образца.

Нетрудно показать, что момент, приложенный к образцу, убывает при поворачивании внутреннего цилиндра пропорционально косинусу угла его поворота  $\varphi$  и, следовательно, достигает нулевого значения при повороте цилиндра на 90°. Таким образом, практически весьма просто осуществляется изменение момента в процессе испытания и определение его равновесных значений.

Пластичность вычисляется по формуле:

$$P = \frac{gr_1 \cdot \cos \varphi}{2\pi r_2^2 h}, \text{ г/см}^2, \quad (1)$$

где  $P$  — пластичность, характеризуемая напряжением сдвига в наиболее нагруженной зоне образца, т. е. у поверхности внутреннего цилиндра;  $g$  — вес груза, г;  $r_1$  — плечо рычага, см;  $\varphi$  — угол поворота внутреннего цилиндра (отсчет по шкале в конце действия груза);  $r_2$  — радиус внутреннего цилиндра, см;  $h$  — высота образца, см.

В этой формуле ряд величин имеет постоянное значение и, следовательно, она может быть упрощена. В частности, для построенного прибора формула имеет вид:

$$P = 4,8 g \cdot \cos \varphi, \text{ г/см}^2. \quad (2)$$

Упругое восстановление характеризуется отношением:

$$R = \frac{\varphi - \varphi_1}{\varphi}, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — угол поворота внутреннего цилиндра в конце процесса деформирования образца,  $\varphi_1$  — угол поворота в момент полного прекращения обратного хода стрелки после снятия груза.

Таким образом, с помощью описанного прибора состояние испытуемого материала характеризуется двумя числами, одно из которых характеризует пластические свойства, а другое — упругие.

Ясно, что пластичность материала тем выше, чем меньше напряжение сдвига, характеризующее величиной  $P$ , а упругость, изменяющаяся в пределах от 0 до 1, тем выше, чем больше величина  $R$ .

Для проверки воспроизводимости получаемых на приборе данных были проведены опыты, в которых определения пластичности производились параллельно на 3—4 образцах. В подавляющем большинстве случаев была получена вполне удовлетворительная воспроизводимость: разброс значений составлял не более 5—8% для мягких каучуков и смесей и не более 2—3% для жестких. Источниками ошибок здесь служили, в основном, неточности изготовления образцов или установки держателя, а также разное время прогрева образцов в термостате. Время прогрева очень существенно сказывается на результатах определения пластичности, вследствие чего перед испытанием образ-

цы необходимо выдерживать при заданной температуре 30—40 минут.

Применение различных грузов близкого веса давало хорошую сходимость результатов в тех случаях, когда вес грузов различался не более чем на 20—25%. Разница в весе грузов в 50% давала уже существенные отклонения значений пластичности. Поэтому для получения сопоставимых результатов определений пластичности необходимо величину груза выбирать таким образом, чтобы показания стрелки лежали во второй трети шкалы при испытании различных образцов.

Проведенные исследования показали, что сдвиговый пластометр может быть использован для определения пластичности каучуков и резиновых смесей с самым разнообразным сочетанием упругих и пластических свойств. Прибор может быть рекомендован также для определения пластичности мягких каучуков типа натуральных отечественных, тиоколов и полисилоксановых эластомеров, т. е. тех смесей, для определения пластичности которых стандартный пластометр совершенно не пригоден.

Х. Н. ДЕМЕНТЬЕВ

## НОВЫЕ ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ ПРЕССЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ БЕТОННЫХ ОБРАЗЦОВ<sup>1</sup>

(Ростовский институт инженеров железнодорожного транспорта)

Для испытания на сжатие бетонных образцов в г. Ростове механическими мастерскими треста «Проммонтаж» Министерства пищевой промышленности выпускаются 105-т прессы, Среднеуральским механическим заводом Главураэнергостроя расположен силовой цилиндр 2. В 200-т прессы.

Прессы отличаются компактностью конструкции, что делает их удобными для использования непосредственно на строительных площадках. На рисунке показана схема 200-т прессы. Силовая рама прессы 1 составлена из отдельных сваренных между собой фигурных пластин, вырезанных из стальных листов. Такая силовая рама выгодно отличается от сборных силовых рам с литым основанием и точеными колоннами. В полости силовой рамы расположен силовой цилиндр 2. В 200-т прессы площадь силового поршня 3, воспринимающего давление рабочей жидкости, равна  $1000 \text{ см}^2$ , а в 100-т прессы —  $572 \text{ см}^2$ .

В нижней полости силовой рамы устроен резервуар 4 для рабочей жидкости (масла), в котором расположен двухплунжерный насос 5. Насос может приводиться в действие как от электродвигателя,

так и вручную. Мощность электродвигателя для 200-т прессы — 1,5, для 100-т — 0,52 квт. Насосы этой системы обеспечивают скорость нарастания нагрузки до

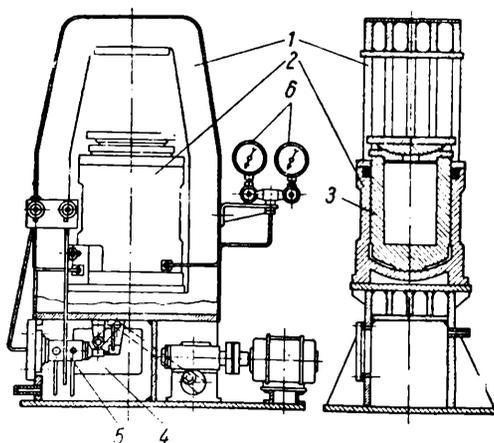


Схема прессы для испытания бетонных образцов

$30 \text{ кг/см}^2 \cdot \text{сек}$  и максимальное рабочее давление до  $300 \text{ кг/см}^2$ . У 200-т прессы насос имеет поршни низкого и высокого давления. Первый предназначен для

<sup>1</sup> Авторы конструкции прессов М. М. Бочев, С. И. Карпейкин и А. Ф. Калиновский.

подачи жидкости при холостом ходе (предельное давление до  $4 \text{ кг/см}^2$ ), второй — для подачи жидкости при рабочем ходе силового поршня.

Поршень низкого давления автоматически прекращает подачу жидкости в силовой цилиндр при повышении давления свыше  $4 \text{ кг/см}^2$ . Для устранения пульсации в гидравлической системе устроен автоматический клапан, делающий подачу жидкости плавной.

Для измерения усилий, прилагаемых к испытуемому образцу, применены манометры б, один из них рабочий, а другой — контрольный.

Габаритные размеры 200-т пресса:  $1380 \times 750 \times 1672 \text{ мм}$ , вес 1000 кг. Габаритные размеры 100-т пресса:  $1190 \times 640 \times 1590 \text{ мм}$ , вес 750 кг. На прессах испытываются бетонные кубики с ребром 200 и 300 мм.

При дальнейшем усовершенствовании прессов этой конструкции необходимо предусмотреть, чтобы верхняя упорная плита была самоустанавливающейся; это обеспечит более правильное прилегание плит к сжимаемым граням образца.

Для измерения усилий, прилагаемых к испытуемому образцу, применены манометры б, один из них рабочий, а другой — контрольный.

В. Э. МАГУЛА, И. Я. ЗАЛУГОВСКИЙ и М. М. СЕРЕБРЕННИКОВ

### ПРИБОР ДЛЯ ЗАМЕРА СТРЕЛЫ ПРОГИБА ЧУГУННЫХ ОБРАЗЦОВ

Завод, располагая гидравлическим прессом, не мог производить испытаний чугуна на изгиб, так как определение одной из основных характеристик — наибольшей стрелы прогиба — представляло известную трудность из-за резкого излома чугуновых образцов.

Нами была предложена простая конструкция прогибомера (рис. 1), при

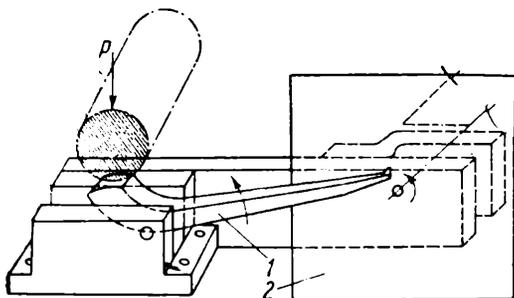


Рис. 1. Схема прогибомера

испытанию оказавшаяся достаточно простой и удобной. Стрелка 1 рычажного прогибомера в процессе деформации контрольного образца вычерчивает на диске 2 в определенном масштабе дугу. Для фиксации прогиба образца в момент излома диск вращается независимо от процесса деформации (вручную, часовым механизмом, электромотором и т. п.). При деформации образца на диске вычерчивается некоторая спираль, на которой момент разрушения образца будет отмечаться в виде резкого излома кривой (рис. 2). Измерение по радиусу расстояния между окружностью, соответствующей началу деформации, и точкой излома спирали дает прогиб образца в соответствующем масштабе. Надо отметить, что особенной равномерности вращения диска не требуется, так как изгиб спирали, соответствующий поломке образца, весьма характерен и резко отличается от изгибов, происходящих вследствие неравномерного

приложения нагрузки или вращения диска. Для удобства измерения необходимо, чтобы угол поворота стрелки в течение всего испытания был пропорционален прогибу образца.

Такая пропорциональность возможна лишь в случае соответствующего подбора формы поверхности той части стрелки, которая соприкасается с образцом. Расчет показывает, что при произвольном выборе формы этой поверхности прибор не сможет обеспечить даже той небольшой степени точности показаний, которая требуется при заводских испытаниях.

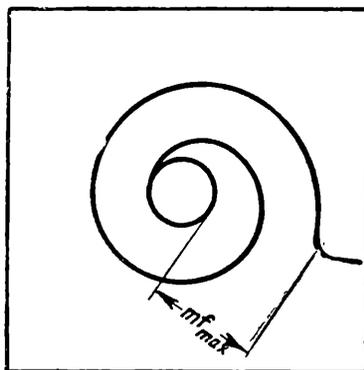


Рис. 2. Вид диаграммы деформации

Условие пропорциональности поворота стрелки прогибу образца выражается уравнением:

$$\frac{d\varphi}{dh} = c, \tag{1}$$

где  $\varphi$  — угол поворота стрелки;  $h$  — прогиб образца;  $c$  — постоянная, зависящая от большего радиуса стрелки и масштаба записи деформации  $m$ .

Нетрудно показать, что  $c = \frac{m}{R}$ .

После интегрирования уравнения (1) в полярных координатах  $r, \theta$  искомый про-

фильм конца стрелки выразится уравнением:

$$\theta = -c \sqrt{r^2 - l^2} + \arcsin \cos \frac{l}{x} + D, \quad (2)$$

где  $H$  — расстояние по вертикали от нижней точки образца до центра вращения стрелки при нулевой деформации;  $l$  — расстояние по горизонтали от плоскости изгиба до центра вращения стрелки

$$D = \arcsin \frac{H}{l} - \arcsin \cos \frac{l}{\sqrt{H^2 - l^2}} + cH.$$

Ввиду громоздкости уравнения (2) удобнее пользоваться более простым графическим построением, основанным на уравнении (1).

Точки кривой  $1', 2' \dots i'$  (рис. 3) находятся на пересечении дуг окружности радиуса  $OI'$ ,  $O2' \dots Oi'$  с лучами, проведенными через точку  $O$  под углами  $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \dots \Delta\theta_i$  к предыдущим лучам, причем:

$$\Delta\theta_1 = \Delta\varphi - \Delta\alpha_1$$

$$\Delta\theta_2 = \Delta\varphi - \Delta\alpha_2$$

.....

$$\Delta\theta_i = \Delta\varphi - \Delta\alpha_i$$

.....

$$\Delta\varphi = \Delta h \cdot c = \Delta h \cdot \frac{m}{R}.$$

Не снижая точности замеров, рабочий участок кривой можно заменить прямой,

которую для большей точности следует проводить через точку  $O'$  и точку кривой, например,  $3'$ , соответствующую наиболее вероятной стреле прогиба испытуемых образцов.

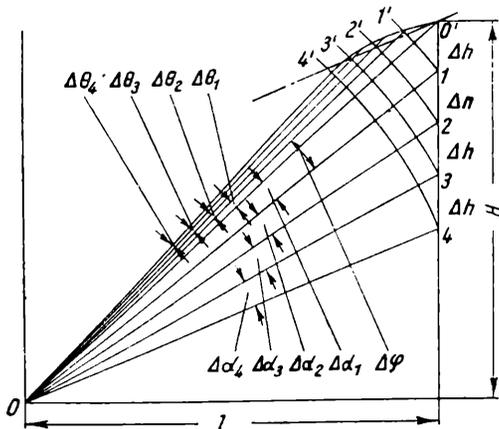


Рис. 3. Графический способ нахождения профиля поверхности стрелки, соприкасающейся с образцом

В заключение отметим, что для получения определенного масштаба записи деформации нет необходимости накладывать строгие условия на соотношения между  $R, l$  и  $H$ , так как подбором соответствующей величины  $c$  при различных величинах  $R, l$  и  $H$  можно получить любой требующийся масштаб записи стрелы прогиба.

Е. В. ДОРОШЕНКО и Д. С. СУХОРУКОВ

## О НАКЛЕЙКЕ ПРОВОЛОЧНЫХ ДАТЧИКОВ

(Днепропетровский институт инженеров железнодорожного транспорта им. Л. М. Кагановича)

Известно, что проволочные датчики трудно применять для измерения деформации строительных металлоконструкций в случаях, когда температура металла ниже  $10^\circ$ . При такой температуре сушка или полимеризация клея протекает очень медленно, а при температуре ниже нуля вообще практически прекращается.

В этих случаях мы предлагаем применять клей БФ-4 и рекомендуем следующий способ наклейки датчиков.

После обычной очистки поверхности производится местный нагрев металла на участке наклейки датчиков до температуры  $+100 + 140^\circ$ . Поверхность металла, как обычно, обезжиривается ацетоном или спиртом. На датчик, изготовленный на клею БФ-4, наносится тонкий слой клея и через 3—4 мин. второй слой. Через 2—3 мин. после нанесения второго слоя датчик с еще влажным слоем клея прижимается к нагретой поверхности металла.

Для наклейки по этому способу должны выбираться датчики, которые имеют предельные плюсовые допуски по сопротивлению, так как после остывания кон-

струкции сопротивление их уменьшится в соответствии с величиною температурной деформации носителя. Например, при 200-омных датчиках уменьшение температуры конструкции на  $130^\circ$  снижает сопротивление примерно на 0,6 омс. Компенсационные датчики, напротив, должны выбираться из имеющих минусовые допуски. В этом случае разность в сопротивлении датчиков, включенных в разные плечи моста, будет незначительной.

Одновременно с наклейкой датчиков на поверхность металла следует наклеивать колодочки с припаянными к ней проводами. После укрепления компенсационных пластинок и припайки концов датчиков к колодочкам они оказываются готовыми для измерения деформаций.

Возможность загрузки конструкции сразу после наклейки датчиков проверена в лабораторных условиях.

На тарировочную балочку, нагретую до температуры  $140^\circ$ , были наклеены шесть датчиков, причем три из них были помещены на растянутом волокне, а три на сжатом. Датчики наклеивались при температуре металла от  $97$  до  $138^\circ$ . Пос-

ле наклейки датчиков балочка охлаждалась за 20 мин. до  $-7^{\circ}$ . Датчики были покрыты слоем расплавленного парафина. Через полтора часа после наклейки датчиков балочка была нагружена до напряжений  $1500 \text{ кг/см}^2$  в крайних волокнах и оставлена на четверо суток для выяснения степени ползучести клея.

Для измерения напряжений использовалась схема моста на постоянном токе с включением в измерительную диагональ зеркального гальванометра. Одновременно с вновь наклеенными датчиками измерялось напряжение и по контрольному датчику, наклеенному несколько месяцев назад, правильность показаний которого была ранее проверена.

Результаты измерений показали, что после 92 час. нахождения под нагрузкой среднее напряжение, измеренное тремя

датчиками, расположенными на растянутом волокне, уменьшилось на  $2,5\%$ , а на сжатом волокне — увеличилось на  $1,8\%$ . Среднее значение напряжений, взятое по всем шести датчикам, осталось практически неизменным (уменьшилось лишь на  $0,3\%$ ). Ввиду того, что измеренные напряжения не могут нарастать при ползучести клея, изменения в напряжениях следует отнести к явлениям, связанным с изменением температуры воздуха, учитывая, что и по контрольному датчику напряжение изменилось примерно на такую же величину.

Описанный способ неоднократно применялся нами при наклейке датчиков на самые разнообразные конструкции, помещенные на открытом воздухе, и при наружной температуре до  $-15^{\circ}$ . Во всех случаях датчики удовлетворительно работали в течение длительного срока.

Л. Н. ДРОЗД

## ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ РЕГУЛИРОВКИ ПРИБОРА РОКВЕЛЛА

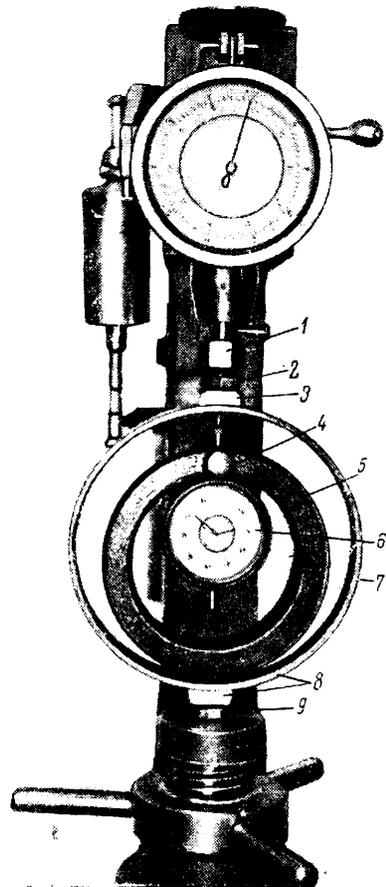
(Минский тракторный завод)

Нами изготовлено приспособление (см рисунок), позволяющее проверить соответствие прибора Роквелла всем основным условиям испытания при измерении твердости.

Приспособление представляет собой динамометр с упругим тонкостенным кольцом. Совпадение оси рейки индикатора приспособления с осью шпинделя прибора Роквелла позволяет проверить передачу движения шпинделя на индикатор. Одному полному обороту стрелки индикатора прибора при перемещении шпинделя под действием дополнительной нагрузки должна соответствовать  $\frac{1}{2}$  оборота стрелки индикатора. Такое соотношение обеспечивает установленную цену единицы твердости  $H_R$  в  $0,002 \text{ мм}$ .

Предлагаемое приспособление может быть легко оттарировано с помощью образцового динамометра III разряда на сжатие. Приспособление и образцовый динамометр устанавливаются одно на другое и одновременно нагружаются на испытательной машине или любом прессе, обеспечивающем плавность приложения нагрузки в пределах от 10 до 200 кг. В соответствии с нагрузкой, которая устанавливается по образцовому динамометру, составляется таблица значений индикатора тарируемого приспособления.

Предлагаемое приспособление весьма просто в изготовлении и обеспечивает необходимую точность измерения нагрузки в пределах от 10 до 200 кг. Точность проверки передаточного соотношения определяется точностью используемого в приспособлении индикатора. Если погрешность индикатора известна, она может быть соответствующим образом учтена.



Общий вид приспособления:  
1 — пружинка с шариком; 2 — болт;  
3 — прокладка; 4 — зажимной винт; 5 — кронштейн; 6 — индикатор; 7 — упругое кольцо; 8 — прокладка; 9 — болт

Н. Г. ТИСЕНКО и П. И. ЗИМНЕВ

## СВАРКА ПРОВОЛОЧНЫХ ТЕНЗОМЕТРОВ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

(Центральный научно-исследовательский котлотурбинный институт  
им. И. И. Ползунова и Кировский завод)

Для изготовления решетки проволочных тензометров обычно применяется константановая проволока диаметром  $0,02-0,04$  мм, к концам которой прикрепляются выводные проводники из медной проволоки диаметром  $0,25 \div 0,30$  мм или медные полоски сечением около  $1,5 \times 0,15$  мм.

Нами освоен новый способ крепления выводных проводников к решетке тензометра, основанный на применении электроискровой сварки. Этот способ обеспечивает достаточную надежность контакта между тензометрической решеткой и выводными проводниками, достаточно высокую механическую прочность сварного соединения, возможность сварки изолированной проволоки. Электроискровая сварка осуществляется следующим путем (см. рисунок).

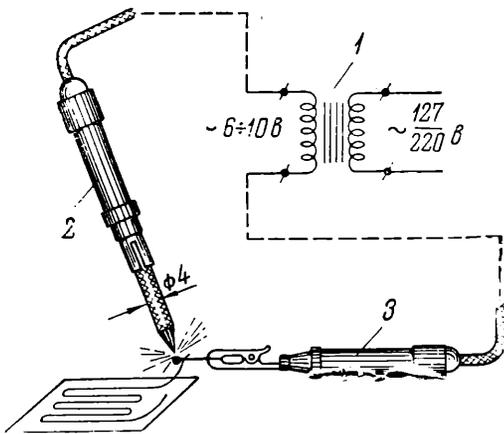


Схема электроискровой сварки выводных проводников

В сеть переменного тока включают понижающий трансформатор *1* с выходным напряжением  $6 \div 10$  в (типа Т-3); к одной клемме трансформатора присоединяют провод с зажимом для крепления выводного проводника, а к другой — про-

вод с угольным электродом 2 диаметром  $4 \div 5$  мм с заточенным на конце конусом или с пластинкой от угольной телефонной мембраны. Выводной проводник из медной луженой или посеребряной проволоки ( $0,25 \div 0,30$  мм, длиной 15 мм) закрепляют в зажиме 3 и подносят к концу решетки, после чего подводят угольный электрод. Возникающая электрическая искра оплавляет конец выводного проводника, и тонкая константановая проволока оказывается прочно приваренной к выводному проводнику. Описываемый способ сварки не требует применения флюсов. Диаметр оплавленного шарика получается не более  $0,3 \div 0,4$  мм. При возникновении сильной электрической искры, вызывающей значительное оплавление проволоки, подаваемое напряжение необходимо несколько понизить.

В процессе сварки тензометрическая константановая проволока нагревается на некотором участке и ее поверхность покрывается оксидной изолирующей пленкой. Благодаря этому исключается получение неустойчивого контакта в месте касания шарика с проволокой. При наклейке на бумагу концов тензометрической решетки и выводных проводников, проволока всей своей длиной укладывается непосредственно на бумагу, благодаря чему практически исключаются случаи обрыва проволоки в процессе наклейки тензометра на деталь.

Механическая прочность сварного соединения оказывается достаточной, чтобы без затруднений производить укладку и наклейку выводных проводников тензометра.

Описанный метод сварки в одинаковой мере применим для неизолированной и эмалированной тензометрической константановой проволоки диаметром  $0,02 \div 0,05$  мм. Лаборант может в течение рабочего дня произвести сварку до 120-150 шт. тензометров. Этот способ сварки проволочных тензометров успешно применяется уже в течение нескольких лет многими организациями.

# ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

Ю. А. КЛЯЧКО

## К ВОПРОСУ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

(О работах К. Б. Яцимирского и Н. И. Блок)

В обзоре работ по аналитической химии за 1951 г. мы уже указывали, что советской науке принадлежит инициатива постановки и разработки вопросов общего учения об аналитических свойствах элементов [1]. Большое значение для этого направления аналитической науки имеют недавно опубликованные труды К. Б. Яцимирского [2, 3, 4] и Н. И. Блок [5]. Задача данной статьи состоит в том, чтобы рассмотреть и поставить на обсуждение советских аналитиков некоторые принципиальные вопросы указанного направления, возникающие, в частности, и в связи с работами К. Б. Яцимирского и Н. И. Блок.

Поскольку основной теорией в общей химии является периодический закон Д. И. Менделеева, то естественно стремление ряда советских исследователей связать теорию аналитических процессов с периодической системой, чему посвящены, в частности, упомянутые труды.

Уже в обзоре развития аналитической химии за 1950 г. [6] мы констатировали, что вдумчивый теоретик К. Б. Яцимирский в своих исследованиях по реакциям осаждения и комплексообразования перешел постепенно с позиций чисто электростатической и геометрической трактовки вопросов устойчивости химических соединений на позиции более глубокого учета природы химической связи в этих соединениях. В работах, опубликованных в 1951 г., К. Б. Яцимирский стремится к теоретическому объяснению уже всей области аналитических реакций и пытается дать классификацию аналитических реакций и реагентов на основе энергетических ха-

рактеристик ионов. В качестве таких характеристик он предлагает две для каждого иона: а) электростатическую, равную  $\frac{z^2}{r}$ , где  $z$  — заряд иона, а  $r$  — его радиус, и б) ковалентную, равную  $I - L$ , где  $I$  — суммарный потенциал ионизации соответствующего атома,  $L$  — теплота гидратации иона. Необходимость использования двух энергетических характеристик иона К. Б. Яцимирский обосновывает «двойственностью в их химическом поведении: с одной стороны, они являются электрически заряженными частицами, и поведение их определяется величиной заряда и радиуса, с другой стороны, они являются донорами или акцепторами электронных пар и способны образовывать ковалентные связи». Соображения о «двойственности химического поведения» неверны: оба вида химической связи имеют одну природу и являются крайними формами взаимодействия атомных ядер с внешними электронами. Приближение к пониманию особенностей химического поведения иона, достигаемое путем вычисления для него двух характеристик, нельзя принимать за доказательство реальной «двойственности» химической природы иона; такая подмена действительности расчетными характеристиками напоминает ошибки «теории» химического резонанса. С этой точки зрения, вероятно, более целесообразно установление некоторой одной энергохимической характеристики частицы, если, конечно, имеется уже возможность предложить такую характеристику; но об этом мы скажем далее.

Пользуясь указанными двумя ха-

рактическими, К. Б. Яцимирский делит катионы и анионы на 4 группы, причем устанавливает такие закономерности образования труднорастворимых соединений или комплексных соединений:

а) крупные катионы (с радиусами  $> 1,3 \text{ \AA}$ ), имеющие высокие электростатические характеристики и невысокие ковалентные, реагируют с крупными же анионами;

б) крупные катионы, имеющие высокие ковалентные характеристики, реагируют с анионами меньших размеров, происходящими из атомов со сравнительно невысоким электронным сродством ( $J^-$ ,  $Bg^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CNS^-$ );

в) катионы с высокой ковалентной характеристикой реагируют с анионами, имеющими «склонность к образованию ковалентных связей» (например,  $S^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  и т. п.);

г) катионы, обладающие одновременно обеими высокими характеристиками, реагируют с анионами и молекулами, «образующими промежуточные типы связи» (например, салицилат, рубеановодородная кислота, анилин, аммиак).

Свою классификацию ионов и молекул автор сопоставляет с периодической системой элементов и указывает, что ионы с высокими электростатическими и невысокими ковалентными характеристиками принадлежат к главным группам периодической системы и образуют первые три группы катионов по Меншуткину; две другие аналитические группы катионов имеют 18 электронных и  $18 + 2$ -электронные оболочки. Таким образом, через предложенные К. Б. Яцимирским энергетические характеристики ионов устанавливается связь с периодической системой и с классической группировкой катионов в аналитической химии.

В связи с этим К. Б. Яцимирский, ссылаясь на И. П. Алимарина, развивает мысль о целесообразности изучения периодичности свойств ионов, а не атомов.

Мы уже говорили выше о некоторых принципиальных недостатках системы «двойственной характеристики». Теперь же необходимо ука-

зать на серьезные недостатки и следующие предложения К. Б. Яцимирского. Прежде всего, конечно, представляется необоснованным противопоставление какой-то периодической системы ионов периодической системе атомов. Атом является основной частицей химического элемента, и всякие свойства любых получающихся из него ионов объясняются и предсказываются менделеевской периодической системой, поскольку ионное состояние атома является одним из состояний окисления последнего. Всякая классификация, построенная на изолированном изучении тех или иных ионных состояний элемента, отвлекается от динамических окислительно-восстановительных отношений, наиболее резко характеризующих химическую природу элемента и имеющих (во все более возрастающей степени) колоссальное прикладное значение в аналитической химии. Классификация К. Б. Яцимирского, охватывающая только реакции осаждения и комплексообразования, является наглядным тому доказательством.

Искусственность классификации К. Б. Яцимирского, вытекающая из искусственного противопоставления двух характеристик ионов (фактически же К. Б. Яцимирский пользуется не только ионными характеристиками, а и атомными — электронное сродство и потенциал ионизации), выражается и в том, что одни и те же ионы попадают в разные группы его классификации: так,  $Pb^{+2}$  попадает в 1, 2, 3 группы;  $Ag^+$ ,  $Pt^+$ ,  $Hg^{+2}$  попадают во 2 и 3 группы;  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  — в 3 и 4 группы. С другой стороны, различаются «анионы с небольшим электронным сродством» и «реагенты, склонные к образованию ковалентных связей», а также «реагенты, образующие промежуточные типы связи»; на самом деле частицы веществ всех этих трех групп «склонны» к образованию ковалентных соединений.

Ценным элементом классификации и взглядов К. Б. Яцимирского является указание на специфичность аналитических отношений в группе веществ с преимущественно электростатической связью — зависимость

от геометрического фактора, размера ионов. Несомненный исследовательский интерес имеет и использование двух характеристик, в особенности второй из них, которая может служить для ориентировочной оценки «склонности» к образованию ковалентных связей.

По основному же вопросу нам представляется, что в настоящее время имеется единая характеристика, выражающая главное во взаимных отношениях атомов, ионов и молекул; эта характеристика — величина электроотрицательности. Собственно величина электроотрицательности атома равна половине суммы первого ионизационного потенциала и электронного сродства; она характеризует энергию связи самого «внешнего» электрона атома. Если распространить это понятие и на все другие валентные электроны атомов, то получаются численные характеристики занятых или незанятых электронных уровней нейтральных атомов или ионов, по которым можно судить о взаимных химических отношениях различных химических частиц. Близость этих уровней взаимодействующих атомов или ионов приводит к возникновению ковалентной или металлической связи; резкая разница между ними приводит к ионной связи или к окислительно-восстановительным реакциям. Ионная связь может привести к образованию растворимых или нерастворимых соединений в соответствии с критериями К. Б. Яцимирского. Здесь невозможно развивать подробно эти взгляды, но следует заметить, что они опираются на характеристики, непосредственно определяющие такие качества связанных электронов, которыми, как это твердо установлено, обусловлены химические свойства частиц. Не возникает также никакой нужды в особых «периодических системах ионов», так как абсолютные или относительные характеристики электроотрицательности обычным образом «вписываются» в Менделеевскую периодическую систему.

Н. И. Блок прилагает к аналитической классификации катионов электростатические представления Кос-

сея-Фаянса, пользуясь одной лишь количественной характеристикой — величиною  $\frac{z}{r}$ , которую она называет, по Картлиджу, «ионным потенциалом» (В. К. Семенченко предложил эту характеристику ранее Картлиджа и назвал ее «обобщенным моментом» иона). Но так как одной электростатической характеристики недостаточно для объяснения химического поведения ионов, что, в частности, очевидно и из упомянутых работ К. Б. Яцимирского, то Н. И. Блок сопоставляет ионные потенциалы со структурами внешних электронных оболочек ионов и показывает, что отношение абсолютных величин ионных потенциалов имеет познавательное значение только в рядах аналогичных по структуре ионов; в таких рядах с увеличением ионного потенциала имеет место нарастание кислотных свойств ионов (ср. известную из учебников схему диссоциации гидроокисей Коссея). Для количественного сравнения свойств различных по структуре ионов Н. И. Блок предлагает величину «эффективного ионного потенциала», получаемую путем добавления к действительным значениям ионного потенциала некоторых ионов более или менее произвольной величины.

В чем заключаются серьезные недостатки схемы Н. И. Блок? Во-первых, ею игнорируются реальные виды химической связи и внушается представление о том, что будто бы существуют такие ионы, как, например,  $As^{+5}$ ,  $Sn^{+4}$  и т. д., т. е. все химические связи рассматриваются как ионные. Во-вторых, ею рассматриваются только катионы. Правда, можно провести расчеты ионных потенциалов и для анионов (что затрудняется, однако, недостаточными знаниями по части радиусов анионов), но и при этом останется без ответа вопрос о закономерностях аналитического взаимодействия катионов с анионами, что все же в какой-то мере освещается классификацией аналитических реакций К. Б. Яцимирского. В-третьих, и в этой схеме вне рассмотрения остаются окислительно-восстановительные реакции. В-четвертых, и здесь связь между анали-

тическими свойствами и менделеевской системой не является непосредственной, а устанавливается через косвенные и искусственные характеристики. Поэтому нам представляется, что некоторые результаты теоретического анализа, предпринятого Н. И. Блок, могут найти приложение только в области электростатических ионных реакций элементов первых групп периодической системы элементов. Энергохимическая характеристика действительно должна быть одна, но ею является не «ионный потенциал», а фундаментальная характеристика — величина электроотрицательности атома, иона, молекулы.

В заключение нам еще раз [7] кажется уместным привести следующие слова Л. А. Чугаева: «Я лично всегда держался того взгляда, что периодический закон, по самому существу дела, не может воспринять ту простую и вполне точную форму, которую стремятся ему придать; что в нем заключается лишь выражение

того плана, по которому совершалась эволюция существующих элементов, выражение тех сложных и многочисленных фактов, которые оказывали влияние на ход этой эволюции... Поэтому мне кажется, что видимое осложнение периодической таблицы вообще не должно нас смущать: лишь бы сохранилась основная идея» [8]. Эти слова Л. А. Чугаева, по нашему мнению, должны предостеречь исследователей от попыток чрезмерно скрупулезного сопоставления места того или иного элемента (или иона) в той или иной конкретной аналитической классификации с его положением в периодической системе элементов; важна общая химическая (а следовательно, и аналитическая) характеристика элемента, обусловленная его положением в периодической системе, которая дает возможность определить своеобразие его поведения в любой реальной аналитической системе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Клячко, Заводская лаборатория, XVIII, 9 (1952).
2. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, изд. АН СССР (1951).
3. К. Б. Яцимирский, Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, Изд. АН СССР, стр. 11 (1951).
4. К. Б. Яцимирский, Журнал аналитической химии, 6, вып. 4, 211 (1951).
5. Н. И. Блок, Труды комиссии по аналитической химии, III (VI), стр. 5 (1951).
6. Ю. А. Клячко, Заводская лаборатория, XVII, 771 (1951).
7. Ю. А. Клячко и С. А. Шапиро, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 4, стр. 12 (1950).
8. Л. А. Чугаев, Природа и происхождение химических элементов, Петроград, стр. 162 (1923).



# КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

*Л. М. КУЛЬБЕРГ и И. С. МУСТАФИН*

## 25-ЛЕТИЕ ВЫХОДА В СВЕТ ПЕРВОЙ КНИГИ ПО КАПЕЛЬНОМУ АНАЛИЗУ

25 лет назад Украинское государственное издательство выпустило в свет книгу известного русского химика Николая Александровича Тананаева, носившую не совсем обычное по тому времени название «Крапляна метода» [1] — «Капельный метод». Эта книга несколько позже вышла на русском языке в Ленинграде. Выход в свет этих изданий свидетельствовал о том, что в науке приобретает права гражданства новый метод качественного химического анализа — капельный метод, уже имевший к этому времени краткую историю.

История становления и развития капельного метода химического анализа еще не получила своего освещения в литературе, хотя она не менее поучительна, чем история любой отрасли человеческого знания. Изучая ее, можно проследить взаимную обусловленность прогрессивных идей и передовых научных приемов, возникающих почти одновременно в различных областях, проследить зависимость научной мысли от «социального заказа» и своеобразие судьбы ее в конкретной исторической социальной обстановке.

К началу XX столетия в науке и промышленности появились такие химико-аналитические задачи, решение которых выходило далеко за пределы возможностей классических аналитических методов, значительная часть которых была разработана еще в первой половине XIX века. Именно как ответ на запросы развивающихся науки и производства следует рассматривать появившиеся в конце XIX и в первые десятилетия XX века новые аналитические методы и приемы, позволявшие значи-

тельно ускорить аналитическую работу, разделять сложные многокомпонентные смеси, открывать и определять следы искомого компонента и т. д.

Таким образом, капельный метод не может рассматриваться изолированно от других методов, появившихся ранее его или одновременно и имевших с ним определенные точки соприкосновения. В этой связи наибольший интерес представляют работы наших соотечественников — М. С. Цвета и Ф. М. Флавицкого, которые в той или иной степени подготовили создание капельного анализа.

Преимущество между капельным анализом, разработанным Н. А. Тананаевым, и хроматографическим анализом М. С. Цвета можно видеть в том, что капельный анализ очень часто является по существу хроматографическим, особенно при работе с бумагой, предварительно пропитанной реактивом, на которой возникают типичные хроматограммы [2]. Недаром в своем развитии хроматографический анализ, обогащенный техникой капельного анализа, пришел к так называемой хроматографии на бумаге.

Что касается связи между капельным анализом и интересными исследованиями реакций взаимодействия твердых веществ при растирании их на бумаге, проведенными выдающимся русским химиком Ф. М. Флавицким в самом конце XIX века, то мы полностью согласны с проф. А. М. Васильевым, усматривающим в капельном методе своеобразное преломление идей Ф. М. Флавицкого [3], к которым Н. А. Тананаев пришел совершенно самостоятельно.

Флавиан Михайлович Флавицкий в своем оригинальном труде «Начальные упражнения в аналитической химии» [4], описывая реакции взаимодействия незначительных количеств твердых веществ при совместном растирании их на фильтровальной бумаге, писал, что «Цветные реакции записываются на бумаге сами собой и полученное окрашивание может сохраняться неопределенно долгое время, если продукты реакции не летучи и не изменяются на воздухе».

В свете сказанного совершенно бесплодны и не имеют никакого основания попытки некоторых иностранных и русских исследователей оспаривать честь открытия капельного анализа у русской науки.

Приведенные нами факты свидетельствуют о том, что для русской химической мысли идеи капельного анализа не были неожиданными, что у истоков нового метода стояли крупные деятели нашей науки.

Н. А. Тананаев является создателем капельной системы качественного химического анализа. Он первый совершенно ясно сформулировал общую концепцию метода и дал ему четкое экспериментальное оформление.

Что касается работ М. С. Цвета и Ф. М. Флавицкого, то они получили дальнейшее развитие в исследованиях многих советских научных школ; хроматографический метод анализа, в частности, приобрел значительную всеобщность и широко используется в самых различных областях, включая тонкую химическую технологию. Идеи Флавицкого успешно разрабатываются в Казани, Ленинграде, Саратове и других городах [5].

Капельный анализ возник и развивался в совершенно определенных условиях, когда в нашей стране, после Великой Октябрьской социалистической революции, развернулась большая работа по индустриализации, а подготовка кадров получила грандиозный размах. Над разработкой качественного анализа, удовлетворяющего новым требованиям, Н. А. Тананаев, бывший тогда сотрудником Киевского политехниче-

ского института, начал работать еще в 1919 г. Ему очень скоро удалось выяснить, что с помощью разработанных им капельных реакций, проводимых на фильтровальной бумаге или в фарфоровых чашках, удастся не только сократить количество используемых реактивов, но и время проведения анализа, и очень часто, что особенно важно, новый порядок работы вел к увеличению чувствительности и специфичности соответствующих реакций.

Несколько позже в Австрии близкими вопросами стал заниматься Ф. Файгль со своими сотрудниками<sup>1</sup>.

В нашей стране идеи Н. А. Тананаева были скоро подхвачены широким кругом активно работающих химиков, и в настоящее время мы имеем преемственные по идее, но оригинальные направления исследований не только в Киеве и Свердловске, но и Москве, Ленинграде, Одессе, Горьком, Казани, Саратове и многих других городах. За 25 лет своего существования в нашей стране капельный анализ широко проник в научные, учебные и производственные лаборатории, обогатился новыми реактивами и приемами.

В своих исследованиях по капельному анализу Ф. Файгль рассматривал этот метод, как вспомогательный прием идентификации ионов и веществ, открываемых в процессе обычного систематического хода качественного анализа. О таком понимании значения капельного метода свидетельствуют высказывания Файгля в книге по капельному анализу, выпущенной им в 1931 г. и даже во втором издании этой книги в 1935 г. (русский перевод 1937 г. [6]). Попутно напомним, что книга Ф. Файгля «Капельный анализ» появилась через 5 лет после двух изданий труда Н. А. Тананаева. Поэтому нельзя не считать странным тот факт, что даже в русских переводах этой книги работы Н. А. Тананаева не полу-

<sup>1</sup> В свое время в письме к Н. А. Тананаеву Ф. Файгль признал приоритет открытия капельного анализа Н. А. Тананаевым.

чили объективной, заслуживаемой ими оценки.

Общая установка Н. А. Тананаева в оценке значения и места капельного анализа в системе химико-аналитических методов принципиально отличалась от оценки Файгля. Н. А. Тананаев с самого начала рассматривал свой метод как новый метод качественного анализа, совершенно отличный от так называемого сероводородного. Еще в 1921 г. Н. А. Тананаев проводит обобщающий принцип дробности капельных реакций, свидетельствующий о широте понимания исследователем плана, задач и возможностей нового пути развития качественного анализа. Н. А. Тананаев создал в значительной степени всеобщую систему; преимущества ее перед набором отдельных капельных реакций Файгля подчеркивали и зарубежные исследователи [7].

Н. А. Тананаев не только провел первые основные исследования, способствовавшие становлению новой системы качественного анализа, но и в течение более чем четверти столетия активно и плодотворно работал и продолжает работать в этой области. Он предложил множество отдельных методик, приборов, приспособлений и все это время беззаветно трудится над внедрением капельного анализа в систему химико-аналитической работы, проводимой в стране, в практику научных, учебных и производственных лабораторий. Заметим, что капельный метод в советских вузах стал изучаться с 1925 г., а в программы советских высших учебных заведений он вошел с 1928 г., причем инициатива здесь полностью принадлежит Н. А. Тананаеву; за границей этот метод стал использоваться в учебных лабораториях не ранее 1929 г. [6, стр. 163].

Капельная колориметрия [8] и бесстружковый анализ [9, 10], введенные в практику Н. А. Тананаевым, являются дальнейшим развитием его общей концепции капельного анализа. За работы по бесстружковому методу Н. А. Тананаев был удостоен Сталинской премии.

Капельный анализ благодаря работам Н. А. Тананаева, И. П. Али-

марина, И. М. Коренмана, В. И. Кузнецова, В. А. Назаренко, Н. С. Полуэктова, И. В. Тананаева, Я. А. Филалкова и многих других советских, а также некоторых зарубежных исследователей, представляет собой серьезное оружие в арсенале средств химического исследования вещества. Он объемлет в сущности весь микрохимический качественный анализ, за исключением микрокристаллоскопии. В этом методе используются все приемы аналитической химии — от пироаналитических до оптических и электроаналитических. Быстрота проведения аналитических операций, высокая чувствительность, а часто и специфичность используемых реакций, незначительность количеств необходимых реактивов и анализируемого вещества делают капельный анализ незаменимым в тех случаях, когда нужно провести быстрое испытание анализируемых объектов на содержание тех или иных компонентов, например, в полевых и экспедиционных условиях. Значение этого обстоятельства нельзя переоценить, учитывая колоссальную работу нашего народа по привлечению всех ресурсов к делу коммунистического строительства. Мощным подспорьем быстрого развития и обогащения методов капельного анализа явилось использование в этом методе органических реактивов.

Капельный анализ нашел широкое применение в лабораториях горнорудных, металлургических, металлообрабатывающих и других промышленных предприятий для экспрессного качественного анализа различных технически важных объектов. Используя капельные реакции, можно легко и быстро произвести сортировку металлического лома, маркировку металлов и сплавов, устанавливать в них отдельные легирующие компоненты и неметаллические включения. Бесстружковый метод капельного анализа очень часто позволяет проводить аналитическое испытание объектов почти без нарушения поверхности, что особенно важно при выборочном контроле качества готовой продукции на металлообрабатывающих, машиностроительных и других заводах.

Капельная колориметрия, являющаяся, как показывает само название, разделом капельного анализа, дает полуколичественную характеристику содержания определяемой составной части в испытуемом материале.

Наряду с разработкой методов капельного анализа химикатов и металлов идет разработка капельных аналитических приемов, приложенных к минералам; здесь особенно значительны заслуги Н. А. Тананаева, И. П. Алимариной, В. И. Кузнецова, Н. С. Полуэктова и многих других исследователей.

Начало использования капельного метода в органическом анализе было положено работами И. М. Коренмана [11] и с тех пор капельные реакции широко применяются как в научно-исследовательских лабораториях, так и при непосредственном контроле производства органических веществ. В настоящее время наиболее важной задачей в этом направлении

является дальнейшая углубленная разработка приемов идентификации органических веществ и установления в них функциональных групп.

Нельзя не упомянуть далее и о важном педагогическом значении капельного анализа в системе химического образования: он способствует развитию тонкой наблюдательности, точности и аккуратности в работе.

Можно определенно сказать, что дальнейшая разработка, совершенствование и внедрение в науку и технику капельного анализа, привлечение новых приемов, приборов и реактивов представляет такую область, которая ждет приложения все новых и новых сил и инициативы.

Капельный метод предложен впервые советским ученым. Он связан преемственностью с русской научной химической мыслью. Дело чести советских химиков сделать этот метод еще более действенным и всеобщим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Тананаев, Крапляна метод, Киев (1926).
2. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, изд. АН СССР (1946).
3. А. М. Васильев, Труды Казанского химико-технологического института им. Кирова, 13, 3 (1948).
4. Ф. М. Флавицкий, Начальные упражнения в аналитической химии, Казань, стр. 13 (1907).
5. П. Исаков, Научный бюллетень Ленинградского университета 21, 3 (1948); 22, 19 (1949); 24, 16 (1949).
6. Ф. Файгель, Капельный анализ, ОНТИ, стр. 163 и 400 (1937).
7. П. Хаас, Микрохеми, XVIII, 327 (1935).
8. Н. А. Тананаев, Капельный метод, 5 изд. (1939).
9. Н. А. Тананаев, Заводская лаборатория, XIII, 389 (1947).
10. Н. А. Тананаев, Бесстружковый метод, Металлургиздат (1948).
11. Л. М. Кульберг, Г. С. Альтерзон и Р. П. Вельтман, Капельный анализ, Госхимиздат, стр. 20 (1951).

Г. М. ГОРДОН и Н. Л. ПЕЙСАХОВ,  
Контроль пылеулавливающих установок  
Металлургиздат (1951).

В рецензируемой книге излагаются методика и техника проведения лабораторных замеров в пылеулавливающих цехах. Появление такой книги является своевременным и необходимым, так как руководство, подробно освещающее технику ведения контроля работы пылеулавливающих установок, нет. К достоинствам книги следует отнести наличие достаточного количества практических примеров определения различных показателей работы пылеулавливающих установок по результатам произведенных замеров. Это делает книгу доступной для заводского исследователя.

Однако книга имеет целый ряд существенных недостатков.

Приводимая авторами в главе VI методика поддержания требуемой скорости отбираемого газа в наконечнике заборной трубки не во всех случаях практична. Согласно этой методике, требуется по результатам предварительно проведенных замеров скорости, температуры и давления (разрежения) в газоходе и температуры и давления в отсасываемой трубке вычислить перепад давления на реометре или ту скорость отбора газа, которую надлежит поддерживать в течение предстоящего опыта определения запыленности. Температура и особенно давление газа в газоходу, вообще говоря, непостоянны. Это относится как к установкам с относительно спокойным газовыделением, так и к установкам с колеблющимся газовыделением (например, в случаях определения запыленности доменного газа). Вычисленная же предварительно скорость отбора газа действительна только для одной какой-либо скорости давления и температуры в основном газоходу. Следовательно, строго говоря, экспериментатор должен в течение всего опыта наблюдать по приборам за скоростью, давлением и температурой в основном газоходу, а также за давлением и температурой у реометра и, вычислив требуемую скорость отсоса по одной из формул (37) или (38), регулировать ее, что практически невозможно.

В этом отношении во многих случаях практичнее метод регулировки скорости отбора газа по равенству статических напоров в носке заборной трубки и в газоходу. Но авторы просто дают описания этих двух методов без указания, в каких конкретных случаях заводской практики следует применять тот или другой метод.

Авторы уделяют больше внимания методу отбора простой трубкой, но нечетко излагают методику и порядок проведения опыта. Только в конце примера 14 становится ясным, для чего определяются показания реометра по формулам (37)—(39). Кроме того, на рисунке 42 пневмометрическая трубка 14 изображена расположенной на некотором расстоянии от точки отбора пробы трубкой 1, где скорости газа, вообще говоря, могут быть различными.

Вызывает, далее, недоумение, почему авторы устанавливают значение коэффициента расширения  $\epsilon$  равным 0,97 (стр. 111). Для малых перепадов, и тем более при давлении, близком к атмосферному, этот коэффициент больше и гораздо ближе к единице; он различен для каждого значения относительного давления  $h/P_{абс}$  и относительного сечения диафрагмы  $d^2/D^2$ . Если же верить авторам, то значение этого коэффициента следует принимать неизменно равным 0,97.

Авторы не дают оценки степени точности определения запыленности, которой можно достигнуть различными методами, соблюдая все предписываемые правила проведения опыта, что лишает экспериментатора возможности оценить результаты опыта.

В главе VIII дан перечень и короткое описание различных методов определения влажности газов без достаточного указания, в каких конкретных условиях заводской практики применим тот или иной метод. Очень мало уделено внимания специфике измерения влажности в запыленной среде, если не считать элементарного совета, приведенного авторами, что перед психрометром следует ставить фильтр.

Основные зависимости между различными значениями влажности (формулы (49), (50) и (51) даны авторами для воздуха, в то время как при контроле влажности в пылеулавливающих установках приходится иметь дело с промышленными газами. В некоторых случаях в газовом тракте подсосы наружного воздуха на столько велики, что газ по своему составу мало отличается от чистого воздуха, но это следовало бы оговорить или, лучше всего, дать указанные зависимости в общем виде для любых газов.

Известно, что при измерении давления или разрежения и количества сильно запыленных газов встречаются большие трудности, возникают погрешности измерения, обусловленные засорением импульсных трубок и отложением пыли вблизи дроссельных измерительных устройств и отверстий заборных точек. Но авторы очень мало уделяют внимания вопросам специфики измерения давления расхода в условиях запыленной среды.

Необходимо отметить отсутствие в книге описания существующих методов определения дисперсности пыли и контроля пылеуловителей по этому показателю. Желательно было бы также дать описание методов определения содержания пыли в газе при помощи барботажных фильтров, которые применяются в случаях особо точного определения запыленности, и метода определения влажности для случая, когда поток газа перенасыщен влагой вследствие механического уноса брызг воды в виде мельчайших капелек из близрасположенных скрубберов.

В книге имеются неточности при решении некоторых примеров. Неточно решен пример 16; вместо 22 точек отбора, как это следует из условия примера, необхо-

димо было подставить 44 точки отбора, и результат был бы другой. В примере 18 полученный результат не вытекает из численных величин, подставленных в формулу для определения концентрации  $SO_3$ . Рис. 6 на стр. 23 неправильно иллюстрирует схему кольца весов. Формулировка определения коэффициента расхода  $\alpha$  (стр. 46) слишком сложна. Для практически применяемых коэффициентов (в области выше предельного значения числа Рейнольдса) они не зависят от скорости.

Книга безусловно принесет пользу малоопытным и начинающим работникам заводских лабораторий, поскольку в ней систематизированы основные вопросы лабораторного контроля пылеулавливающих

установок, особенно, если учесть полное отсутствие руководства по этому вопросу. Однако она представляла бы еще больший интерес и для квалифицированных работников заводских лабораторий, если бы в ней было меньше описания устройств и принципа действия различных приборов, известных из других многочисленных книг по измерительным приборам, больше было бы уделено внимания особенностям условий работы этих приборов на пылеулавливающих установках.

*М. ШЕРМАН*

(Центральная лаборатория автоматике  
МЧМ)



# Ю. А. ЧЕРНИХОВ

*К шестидесятилетию со дня рождения*



14 сентября 1952 г. исполнилось шестьдесят лет одному из виднейших специалистов в области аналитической химии, лауреату Сталинской премии, доктору химических наук, профессору Юлию Абелевичу Чернихову.

Свою научную деятельность Ю. А. Чернихов начал сразу же после окончания Московского государственного университета в 1921 г. Начиная с этого времени по 1931 г. он работал старшим химиком группы минерального анализа в Научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте, а с 1931 г. до настоящего времени является научным руководителем исследовательской аналитической лаборатории.

Начало работы Ю. А. Чернихова по аналитической химии редких металлов совпало с началом развития у нас в Союзе цветной металлургии. Естественно, что молодая и бурно развивающаяся промышленность ставила перед аналитиками чрезвычайно много самых разнообразных задач, решение которых представляло огромные трудности при том уровне развития аналитической химии, на котором она находилась в указанный период. Перед аналитиками стояли задачи не только развивать и совершенствовать старые классические методы, но в основном создавать новые методы, которые могли бы обеспечить анализ сырья, контроль производства и качества готовой продукции.

Ю. А. Чернихов, будучи в те годы еще молодым специалистом, со свойственной ему энергией и целеустремленностью смело берется за решение этой задачи. Круг вопросов, над которыми он работает, чрезвычайно широк; сюда входит разработка методов анализа, связанных с такими редкими металлами, как молибден, вольфрам, ниобий, сурьма и др. Одним из основных направлений, в котором работает Ю. А. Чернихов, является разработка методов определения малых количеств элементов, что необходимо для контроля готовой продукции на содержание примесей. Для решения этой задачи Ю. А. Чернихов весьма успешно использовал колориметрические методы анализа. Широкое применение таких органических реактивов, как дитизон и диэтилдитиокарбамат натрия, позволило ему рекомендовать производству простые и быстрые, но вместе с тем вполне надежные методы определения минимальных количеств искомых элементов.

Под руководством Ю. А. Чернихова широкое развитие получил ряд новейших направлений в аналитической химии — метод внутреннего электролиза и другие физико-химические и физические методы.

Ю. А. Чернихов, как правило, разрабатывает свои методы на основе предварительных теоретических исследований. Вместе с тем он никогда не забывает в своих работах основной задачи: дать методы, которые будут иметь практическое значение и в наибольшей степени удовлетворят основным требованиям — скорости, простоте, точности.

Методы анализа, разработанные Ю. А. Черниховым, легли в основу работы многих лабораторий; многие из этих методов вошли в Государственные стандарты по цветным металлам.

Большое число своих работ Ю. А. Черников опубликовал на страницах журнала «Заводская лаборатория». Отдельные его работы и статьи опубликованы в качестве дополнений к русскому изданию руководства Берль и Лунге «Химико-технические методы исследования» и Гиллебранд и Лендель «Практическое руководство по неорганическому анализу» и др.

Работая долгие годы в области аналитической химии, Ю. А. Черников создал школу советских аналитиков. Целый ряд работ, имеющих крупное научно-теоретическое значение, защищали его ученики в качестве кандидатских диссертаций.

Наряду с научно-исследовательской работой Ю. А. Черников ведет серьезную научно-общественную работу: он состоит членом Научно-редакционного совета журнала «Заводская лаборатория» с момента его основания, членом Комиссии по аналитической химии Академии наук СССР, членом Ученого совета Института геохимии и аналитической химии Академии наук СССР.

В 1947 году за успешную работу по аналитической химии редких металлов Ю. А. Черников был удостоен Сталинской премии, а в 1951 г. награжден орденом Ленина за безупречную работу в области науки.

Научно-редакционный совет журнала «Заводская лаборатория» горячо приветствует Юлия Абелевича Черникова в связи с его шестидесятилетием и выражает уверенность, что еще долгие годы знания Ю. А. Черникова будут служить советскому народу.

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА  
«ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»

---

---