

*Пролетарии всех стран, соединяйтесь!*

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

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

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА  
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

ИЮЛЬ  
18-й ГОД ИЗДАНИЯ

ТОМ  
XVIII

7

1952  
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

# СОДЕРЖАНИЕ

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

|                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| М. Л. Чепелевецкий, Р. Е. Ошерович и С. М. Певзнер — Новый ионитный метод определения усвояемой фосфорной кислоты в суперфосфатах.. | 771 |
| Н. М. Попова, А. Ф. Платонова, К. П. Леонова, Л. В. Заславская и М. Ф. Рыбина — Дифференцированное определение карбидов в стали ..  | 778 |
| З. С. Мухина — Применение диэтилдитиокарбамата натрия в полярографическом анализе ..                                                | 783 |
| А. И. Крупкин — Фотоколориметрическое определение калия в некоторых стеклах и силикатах ..                                          | 786 |
| В. И. Мурашова — Быстрый метод определения селена в стали ..                                                                        | 790 |
| Г. А. Солодянкина — Колориметрическое определение фосфора в титаномagnetите ..                                                      | 792 |
| Р. С. Володарская — Быстрое определение церия в магниевых и медных сплавах ..                                                       | 793 |
| И. Л. Липлавки и Т. И. Горных — Непрерывный и автоматический метод определения бензольных углеводородов в обратном коксовом газе .. | 795 |
| Н. И. Лулова и Е. И. Земскова — Анализ газа по методу фракционной конденсации в вакууме ..                                          | 800 |
| М. Т. Беркович и Л. П. Григорова — Определение сернистого ангидрида в присутствии окислов азота ..                                  | 805 |
| Н. Ш. Сафиулин — Методика рационального анализа пиритных огарков ..                                                                 | 807 |
| М. Я. Финкель — Применение фотоколориметра при определении степени очистки бензольных углеводородов ..                              | 808 |
| А. Х. Баталин — Работы М. В. Ломаносова в области аналитической химии ..                                                            | 809 |

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

|                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Анкета о применении электронной микроскопии к исследованию материалов ..                                                                                                  | 817 |
| Ответы на анкету по электронной микроскопии ..                                                                                                                            | 818 |
| В. Н. Верцнер ..                                                                                                                                                          | 818 |
| Н. Г. Сушкин ..                                                                                                                                                           | 820 |
| Н. Н. Буйнов ..                                                                                                                                                           | 822 |
| А. И. Фример ..                                                                                                                                                           | 825 |
| А. П. Гуляев и А. И. Гардин ..                                                                                                                                            | 828 |
| А. И. Крохина, К. А. Мичурина, Г. В. Сливак, И. А. Шлыгина, Е. И. Кулагина, Е. Л. Малкина и Ц. В. Воскобойник — Электронномикроскопическое изучение порошков вольфрама .. | 830 |
| Д. С. Шрайбер — Промышленное применение ультразвуковой дефектоскопии для контроля серийной продукции ответственного назначения ..                                         | 834 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ю. В. Богословский, М. Р. Губанова и А. С. Матвеев — Ультразвуковой дефектоскоп УЗД-7 и некоторые результаты его применения .. | 846 |
| Ю. Н. Штремер — Применение ультразвука для обнаружения дефектов в стыковой части рельсов ..                                    | 855 |
| Э. В. Поляк — Люминесцентный метод контроля деталей ..                                                                         | 858 |

## МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. М. Рудницкий — Определение предела текучести при поперечном изгибе ..                                       | 862 |
| Н. П. Федотьев и П. М. Вячеславов — Метод измерения микротвердости при исследовании гальванических покрытий .. | 867 |
| С. В. Венцель — Построение линии износа двигателей, имеющих фильтр тонкой очистки ..                           | 872 |
| С. Я. Вейлер и Л. А. Шрейнер — Методика исследования смазочного действия материалов при глубокой вытяжке ..    | 875 |
| Р. С. Николаев — Об одном виде излома в стальных образцах ..                                                   | 878 |
| О. Л. Бендришева и В. В. Петько — Новая конструкция ударного образца ..                                        | 882 |

## ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Е. С. Борисевич — Новый переносный 14-канальный магнитозлектрический осциллограф ПОБ-14 ..                  | 883 |
| И. А. Обжиров — Многошкальный гидравлический динамометр ..                                                  | 887 |
| Д. С. Каменецкая — Об устранении кольцевого разряда в вакуумных высокочастотных печах ..                    | 888 |
| Е. С. Беркович — Приспособление для взятия проб металлов к прибору ПМТ-3 для испытания на микротвердость .. | 889 |
| Е. Г. Стеценко и В. В. Елисеев — Оптический прибор для определения пульсирующих нагрузок ..                 | 890 |
| Б. В. Суворов и С. Р. Рафиков — Прибор для улавливания твердых частиц из газового потока ..                 | 891 |
| Г. С. Коновалов — Сосуд для титрования ..                                                                   | 892 |
| Н. И. Соколов — Новая насадка для ректификационных колонок ..                                               | 893 |
| И. И. Цалив — Полярографическая приставка к катодному осциллографу ..                                       | 894 |

## КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Н. А. Руднев — Рецензия на книгу А. И. Пономарева «Методы химического анализа минералов и горных пород» .. | 895 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

М. Л. ЧЕПЕЛЕВЕЦКИЙ, Р. Е. ОШЕРОВИЧ и С. М. ПЕВЗНЕР

## НОВЫЙ ИОНИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСВОЯЕМОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В СУПЕРФОСФАТАХ

(Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я. В. Самойлова)

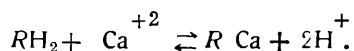
Существующий метод определения усвояемых форм фосфорной кислоты в суперфосфатах основан на экстрагировании вторичных фосфатов сначала водой, а затем аммиачным раствором цитрата аммония [1]. При этом в водную вытяжку переходят монокальцийфосфат и фосфорная кислота, а в аммиачно-цитратную, за счет комплексообразования — менее растворимые, но все же усвояемые растениями  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; из них последние два — неполностью. Вместе с тем цитратный раствор за указанное время настаивания практически не растворяет первичные природные фосфаты — апатит и фосфорит.

Стандартный цитратный метод весьма продолжителен и требует большой затраты лимонной кислоты на каждое определение (около 17 г); давно уже поставлен вопрос о его замене более быстрым и удобным методом. Заводы для текущего контроля свежего суперфосфата из апатита широко применяют метод экстракции усвояемых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  раствором 0,05-н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2].

К недостаткам этого способа следует отнести значительную зависимость результатов от собственной свободной кислотности суперфосфата и невозможность окончить определение объемным путем, так как этому препятствует значительное количество катионов трехвалентных металлов в растворе.

В настоящей работе, в целях экстракции усвояемых форм фосфатов, предлагается использовать взбалты-

вание навески суперфосфата в водной среде с Н-катионитом, что в известной мере имитирует катионный обмен почвы [3] и одновременно выделение Н-ионов корневой системой растений. При этом Н-катионит, связывая ионы  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Al}^{+3}$ , способствует растворению вторичных фосфатов подобно цитратному раствору. Так, например, суспензия  $\text{CaHPO}_4$  растворяется вследствие поглощения иона кальция из раствора по реакции:



Этому способствует и наступающее подкисление раствора. По мере накопления в растворе ионов водорода устанавливается ионное равновесие как в растворе, так и на катионите. Аналогично растворяются фосфаты железа и алюминия.

При разработке метода изучалось соотношение количеств суперфосфата, воды и катионита, продолжительность и температура настаивания, при которых происходит полное растворение вторичных фосфатов, а первичные сохраняются нерастворенными. Выяснялось соответствие полученных результатов с данными цитратного стандартного метода. Метод разрабатывался в двух вариантах — путем экстракции, после отделения воднорастворимых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  и без их отделения.

Проверка полноты экстракции производилась осаждением  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из аликвотной части вытяжки в присутствии не-

большого количества лимонной кислоты, с последующим переводом в пирофосфат.

Следует подчеркнуть, что метод экстракции без предварительного отмывания воднорастворимой  $P_2O_5$  должен быть менее универсальным и совершенным, так как на кислотность раствора, создаваемую катионным обменом, налагается кислотность самого суперфосфата, которая может меняться в очень широких пределах. Кроме того, при этом не учитывается объем вводимого катионита.

### Экстракция после отделения воднорастворимой $P_2O_5$

Опыты проводились со свежеприготовленным из апатита суперфосфатом, имевшим свободную кислотность 12,6%  $P_2O_5$ , затем с суперфосфатами различной длительности хранения, с соответственно понижающейся свободной кислотностью. Аликвотные части водной и ионитной вытяжек объединялись, и в смеси определялась усвояемая  $P_2O_5$  весовым методом.

Результаты опытов (табл. 1) показывают, что при навеске суперфосфата 5 г для экстракции надо брать около 5 г катионита. При этом необходимое время настаивания составляет около 30 мин.

Настаивание в течение часа дает уже незначительно повышенный результат анализа.

На рис. 1 представлена зависимость результата анализа от времени настаивания для свежего суперфосфата из апатита.

Результаты, близкие к результатам стандартного метода, получают уже при 15-минутном настаивании; они почти совпадают при 30-минутных настаиваниях; в дальнейшем результаты медленно, но неуклонно растут. Мы предполагаем, что в этой второй стадии идет только медленное растворение остаточного неразложившегося апатита. Из графика видно, что ошибка вследствие растворения апатита не может превышать 0,08%  $P_2O_5$ , а фак-

Таблица 1

Результаты экстракции усвояемой  $P_2O_5$  с предварительным отмыванием воднорастворимых форм (суперфосфат из апатитового концентрата навеска 5 г; катионит — вофатит Р)

| Длительность хранения<br>в сутках | Условия<br>анализа           |                           | Усвоемае<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |                                   | Разность абсолютная | Относительное отклонение<br>% |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------|
|                                   | количество кати-<br>онита, г | время настаивания<br>часы | среднее из<br>двух опре-<br>делений, %    |                                   |                     |                               |
|                                   |                              |                           | катионитный<br>метод                      | стандартный<br>нитратный<br>метод |                     |                               |
| 1                                 | 3,0                          | 0,25                      | 16,78                                     | 16,85                             | -0,07               | -0,4                          |
| 1                                 | 3,0                          | 0,5                       | 16,75                                     | 16,85                             | -0,10               | -0,6                          |
| 1                                 | 3,0                          | 1,0                       | 16,75                                     | 16,85                             | -0,10               | -0,6                          |
| 1                                 | 3,0                          | 1,0                       | 16,53                                     | 16,88                             | -0,35               | -2,1                          |
| 1                                 | 5,0                          | 0,25                      | 16,76                                     | 16,86                             | -0,10               | -0,6                          |
| 1                                 | 5,0                          | 0,5                       | 16,79                                     | 16,85                             | -0,06               | -0,4                          |
| 1                                 | 5,0                          | 1,0                       | 16,98                                     | 16,85                             | +0,13               | +0,8                          |
| 1                                 | 5,0                          | 2,0                       | 17,15                                     | 16,85                             | +0,30               | +1,8                          |
| 3                                 | 5,0                          | 0,5                       | 18,36                                     | 18,26                             | +0,10               | +0,6                          |
| 5                                 | 5,0                          | 0,5                       | 18,61                                     | 18,60                             | +0,01               | +0,1                          |
| 20                                | 5,0                          | 0,5                       | 19,65                                     | 19,49                             | +0,16               | +0,8                          |
| 25                                | 5,0                          | 0,5                       | 19,64                                     | 19,48                             | +0,16               | +0,8                          |
| 3                                 | 10                           | 0,5                       | 18,86                                     | 18,76                             | +0,60               | +3,3                          |
| 20                                | 10                           | 0,5                       | 20,04                                     | 19,49                             | +0,55               | +2,8                          |
| 25                                | 10                           | 0,5                       | 20,05                                     | 19,48                             | +0,57               | +2,9                          |

тически она еще меньше, так как кислотность раствора возрастает лишь постепенно. Экстраполируя

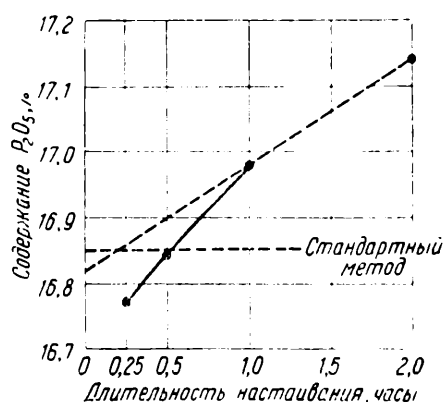


Рис. 1. Зависимость результатов анализа от продолжительности экстрагирования (свежий суперфосфат; 5 г катионита)

значения графика на ординату (рис. 1, пунктир), мы получаем наиболее вероятный истинный результат определения, равный



16,82%  $P_2O_5$ , что практически совпадает с найденным цитратным методом (16,85%) и с настаиванием в присутствии ионита в течение 30 мин. (16,84%).

Такие условия анализа применимы и к суперфосфатам из апатита, которые хранились от 3 до 25 дней (табл. 1).

На рис. 2 приведено сравнение ионитного метода экстракции со стандартным методом в ходе вызревания суперфосфата. Очень близкие

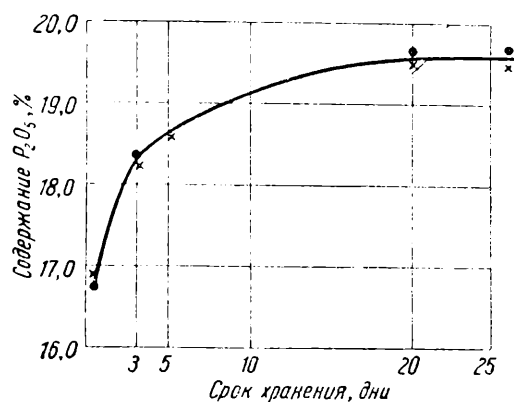


Рис. 2. Изменение процента усвояемой  $P_2O_5$  в апатитовом суперфосфате, снятое ионитным (точки) и цитратным (крестики) методами экстракции

результаты получены на протяжении всей кривой вызревания. Следовательно, метод вполне пригоден для текущего контроля суперфосфатного цеха.

В связи с первыми благоприятными результатами возник вопрос о применимости метода к суперфосфатам из апатита длительных сроков хранения и к суперфосфатам из фосфоритов, в которых содержится более высокий процент ретроградированных форм  $P_2O_5$ .

Из табл. 2 видно, что для суперфосфата из апатита двухлетнего хранения необходимо увеличить навеску катионита с 5 до 8 г, сохранив время настаивания 30—45 мин.

Пониженные данные получены нами для суперфосфата из фосфорита Кара-Тау шестимесячного срока хранения и для гранулированного суперфосфата. Для каждого из этих видов удобрения требуется в дальнейшем разработать свои условия анализа.

Таблица 2

Экстракция усвояемых форм  $P_2O_5$  из апатитового суперфосфата двухлетнего срока хранения (свободная кислотность 4,67%  $P_2O_5$ , усвояемая, определенная цитратным методом, 20,93%)

| Условия анализа         |                                | Усвояемая $P_2O_5$ , % |                                       | Отклонение от цитратного метода, % |               |
|-------------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------|
| количество катионита, г | длительность настаивания, час. | катионитный метод      | средняя для настаивания 0,5—0,75 час. | абсолютное                         | относительное |
| 3,0                     | 0,25                           | 20,50                  | 20,53                                 | -0,40                              | 1,9           |
|                         | 0,5                            | 20,53                  |                                       |                                    |               |
|                         | 2,0                            | 20,58                  |                                       |                                    |               |
| 5,0                     | 0,25                           | 20,55                  | 20,75                                 | -0,18                              | 0,9           |
|                         | 0,5                            | 20,75                  |                                       |                                    |               |
|                         | 1,0                            | 20,77                  |                                       |                                    |               |
|                         | 2,0                            | 20,79                  |                                       |                                    |               |
| 7,5                     | 0,5                            | 20,84                  | 20,84                                 | -0,09                              | 0,4           |
|                         | 0,75                           | 20,84                  |                                       |                                    |               |
|                         | 1,0                            | 21,15                  |                                       |                                    |               |
| 10,0                    | 0,5                            | 21,07                  | 21,07                                 | +0,14                              | 0,7           |

Таким образом, в разработанном варианте метод вполне применим для контроля свежего и вызревающего на складе суперфосфата из апатита.

Была испытана также возможность замены ионообменных смол сульфуголем отечественного производства. Вофатит Р и сульфуголь дали практически идентичные результаты (табл. 3), в частности, по-

Таблица 3

Экстракция с предварительным стмыванием воднорастворимой  $P_2O_5$ . Сравнение действия вофатита Р и сульфуголя Воскресенского химического комбината

| Содержание $P_2O_5$ , % |            |                             |
|-------------------------|------------|-----------------------------|
| вофатит Р               | сульфуголь | стандартный цитратный метод |
| 16,92                   | 16,92      | 16,86                       |
| 16,76                   | 16,90      | 16,90                       |
| 18,69                   | 18,75      | 18,81                       |
| 18,73                   | 18,90      | 18,80                       |
| 18,81                   | 18,92      | 18,80                       |
| —                       | 18,90      | 18,81                       |
| —                       | 18,90      | 18,81                       |
| 20,31                   | 20,36      | 20,50                       |
| 20,50                   | 20,31      | 20,34                       |
| 20,32                   | 20,41      | 20,42                       |
| 20,56                   | 20,54      | 20,42                       |

лучена хорошая сходимость результатов обоих методов, т. е. Н-катионитового и стандартного анализа суперфосфатов самых различных сроков хранения, содержащих от 16,9 до 20,5% усвояемой  $P_2O_5$ .

#### Ход анализа (вариант I)

5 г суперфосфата помещают в ступку, слегка растирают комочки, обливают не менее чем 25 мл воды и вновь растирают. Отстоявшуюся жидкость фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно прибавлено 1,5 мл соляной кислоты (1,19). Остаток сильно растирают еще три раза, прибавляя каждый раз по 20—25 мл воды и декантируя жидкость на фильтр. Остаток переносят на фильтр и промывают водой, пока не наберется 200 мл фильтрата. Раствор доводят водой до метки и перемешивают.

Фильтр с остатком переносят в другую мерную колбу емкостью 250 мл, вводят 5 г сульфогля или вофатита Р и 50 мл воды и осторожно встряхивают до распадения фильтра на волокна.

Колбу погружают на 30 мин. в водяную баню, нагретую до 60°, и через 15 мин. содержимое колбы перемешивают. Спустя 30 мин. охлаждают, доводят водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют.

Для определения усвояемой  $P_2O_5$  из водной и катионитной вытяжек берут по 25 мл жидкости в стакан, прибавляют 25 мл щелочно-аммиачного цитратного раствора (реактива Петермана) или 7—8 мл 50%-ного раствора лимоннокислого аммония, нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину, прибавляют 25—30 мл щелочной магниезной смеси и далее поступают, как обычно (см. ОСТ).

#### Экстракция без отделения воднорастворимой $P_2O_5$

Ниже дается описание метода экстракции без предварительного отделения воднорастворимых форм. Опыт показывает (см. табл. 4), что такой метод, будучи более удобным для работы в заводских условиях, также дает хорошие результаты. Существенное значение имеет величина навески катионита при анализе свежих суперфосфатов: навеска 10 г дает уже повышенный результат. Эта разница сглаживается, если анализировать суперфосфаты 15—40-дневного хранения. Как и в предыдущем варианте, ощутимой разницы в результатах при работе с сульфоглем и с вофатитом мы не обнаружили.

Таблица 4

Определение усвояемой  $P_2O_5$  без предварительного отделения воднорастворимой ее формы (перемешивание с катионитом 30 мин.)

| Время хранения образца, сутки | Свободная кислотность, % $P_2O_5$ | Навеска катионита, г | Содержание $P_2O_5$ , %     |           |           |
|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
|                               |                                   |                      | стандартный цитратный метод | вофатит Р | сульфогль |
| 1                             | 13,40                             | 5,0                  | 16,04                       | 16,07     | 16,10     |
| 8                             | 9,16                              | 5,0                  | 18,00                       | 18,09     | 18,15     |
| 15                            | 7,17                              | 5,0                  | 18,76                       | 18,63     | 18,57     |
| 43                            | 5,09                              | 5,0                  | 19,41                       | 19,30     | 19,47     |
| 8                             | 9,16                              | 7,5                  | 18,00                       | 18,11     | 18,15     |
| 15                            | 7,17                              | 7,5                  | 18,76                       | 18,80     | 18,60     |
| 43                            | 5,09                              | 7,5                  | 19,41                       | 19,32     | 19,49     |
| 1                             | 13,40                             | 10,0                 | 16,04                       | 16,44     | 16,52     |
| 43                            | 5,09                              | 10,0                 | 19,41                       | —         | 19,34     |

#### Ход анализа (вариант II)

5 г суперфосфата помещают в колбу емкостью 500 мл, вводят 5 г Н-катионита и 200 мл воды. Содержимое колбы перемешивают 30 мин., доливают до метки водой, взбалтывают и фильтруют; 50 мл фильтрата переносят в стакан емкостью 200 мл, прибавляют 25 мл щелочно-аммиачного цитратного раствора или 7—8 мл 50%-ного раствора лимоннокислого аммония, нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину, прибавляют 25—30 мл щелочной магниезной смеси и далее поступают, как обычно.

#### Объемное окончание анализа

Если суперфосфатную вытяжку профильтровать сквозь Н-катионит, то она может быть количественно превращена в смесь серной и фосфорной кислот [4]. Содержание фосфорной кислоты в такой смеси, как известно, легко может быть найдено титрованием. При проверке этого мы столкнулись с малой разработанностью объемного метода определения фосфорной кислоты.

Первое титрование следует заканчивать при  $pH = 4,6$ , если титруют 0,1-н. растворы. Практически наиболее удобным индикатором оказался бромкрезол зеленый (бромкрезол синий). Необходимо титровать в

присутствии свидетелей буферных растворов, имеющих  $\text{pH} = 4,4$  и  $4,6$  и окрашенных тем же количеством индикатора в зеленый и синезеленый цвет. Титруют до окраски, отвечающей  $\text{pH} = 4,4$ , а затем осторожно дотитровывают до  $\text{pH} = 4,6$ .

Второе титрование до  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  целесообразно вести из другой, аликвотной части раствора. Мы не смогли подтвердить указаний Кольтофа о том, что вторая точка эквивалентности для  $0,1\text{-н.}$  растворов лежит при  $\text{pH} = 9,7$ ; по нашим данным, второе титрование следует заканчивать при  $\text{pH} = 9,0$ . В табл. 5 приводятся результаты анализов  $0,1\text{-н.}$  раствора чистейшего  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , приготовленного по Зеренсену. Этот раствор имел  $\text{pH} = 4,6$  в полном соответствии с ожидаемой теоретической величиной.

Таблица 5

Сравнение различных вариантов титрования  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

| Введено $\text{P}_2\text{O}_5$ , мг | исковым методом | Найдено $\text{P}_2\text{O}_5$ , мг |                                         |                                     |                     |  |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|--|
|                                     |                 | титрованием в присутствии           |                                         |                                     |                     |  |
|                                     |                 | фенолфта-<br>леина                  | метил красно-<br>го + фенолф-<br>талина | тимол синего<br>+ фенолф-<br>талина | тимол фта-<br>леина |  |
| 100,0                               | 100,5           | 97,8                                | 99,3                                    | 100,5                               | 103,3               |  |

Весовое определение дало на  $0,45\%$  более высокий результат, чем рассчитанный по исходной навеске, в соответствии с данными об отклонении методов однократного осаждения в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от наиболее вероятного результата [5].

Наконец, титрование с фенолфталеином дало пониженный, а с тимолфталеином явно повышенный результат. Лишь смешанные индикаторы со значением  $\text{pT}$  порядка  $9,0$  дали результаты, близкие к ожидаемым по навеске и по данным весового анализа. Мы остановили свой выбор на смешанном индикаторе метил красный + фенолфталеин, который при титровании до явно розового оттенка дает результаты, отличающиеся от ожидаемых на  $0,7\%$  в сторону понижения. Следует

отметить, что и в иностранной литературе в последнее время приходят к аналогичным выводам. Так, в литературе описано [6] титрование смеси пиро- и ортофосфорной кислот с окончанием титрования в диапазоне  $\text{pH}$  от  $8,6$  до  $9,2$ , в зависимости от содержания ортофосфорной кислоты. Кроме того, описан [7] анализ вытяжки из фосфатных руд; после удаления фтора и отделения катионов на катионите проводится титрование со свидетелем боратым буфером с  $\text{pH} = 8,98$ .

Необходимо учитывать, что вытяжки после ионитного метода экстракции не свободны от примеси кремнефтористоводородной кислоты. Возможно поэтому, что благоприятные результаты при титровании вытяжек с указанным индикатором получаются вследствие взаимной компенсации двух небольших ошибок, одна из которых обусловлена титрованием  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  до  $\text{NaF}$  и дает повышение результата.

В табл. 6 приводятся сравнительные результаты, полученные при весовом и объемном окончании анализа; уточненное титрование по двум

Таблица 6

Сравнение объемного и весового окончания ионитного метода. Простой суперфосфат из апатитового концентрата

| Кислотность<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ , % | Содержание усвое-<br>мой ионитным<br>методом $\text{P}_2\text{O}_5$ , % |                       | Разность |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------|
|                                           | весовое<br>окончание                                                    | объемное<br>окончание |          |
| 14,55                                     | 15,80                                                                   | 15,79                 | -0,01    |
| 14,55                                     | 15,80                                                                   | 15,90                 | +0,10    |
| 14,55                                     | 15,80                                                                   | 16,00                 | +0,20    |
| 9,40                                      | 18,37                                                                   | 18,68                 | +0,31    |
| 9,40                                      | 18,37                                                                   | 18,47                 | +0,10    |
| 9,40                                      | 18,37                                                                   | 18,39                 | +0,02    |
| 9,40                                      | 18,37                                                                   | 18,40                 | -0,17    |
| 9,66                                      | 18,22                                                                   | 18,10                 | -0,12    |
| 9,66                                      | 18,22                                                                   | 18,19                 | -0,03    |
| 4,30                                      | 19,60                                                                   | 19,47                 | -0,13    |
| 4,30                                      | —                                                                       | 19,35                 | -0,25    |
| 4,80                                      | 19,32                                                                   | 19,18                 | -0,14    |
| 6,96                                      | 19,24                                                                   | 19,17                 | -0,07    |
| 6,96                                      | 19,24                                                                   | 19,17                 | -0,07    |

индикаторам дает результаты, близкие к весовому анализу той же вытяжки. Можно поэтому рекомендо-

вать разработанный метод для текущего контроля производства.

Значительные удобства и экономии времени дает объемный метод при определении воднорастворимых форм  $P_2O_5$  в двойных суперфосфатах и общей  $P_2O_5$  в экстракционной фосфорной кислоте. Здесь весь анализ сводится к фильтрованию водного раствора через Н-катионит с последующим титрованием смеси кислот. В табл. 7 сопоставлены результаты, полученные объемным ионитным методом со стандартным весовым. Учитывая высокое содержание фосфорного ангидрида в этих продуктах, следует признать результаты очень близкими, а сам объемный метод пригодным для анализа этих продуктов.

добавляют 10 капель смешанного индикатора и титруют 0,1-н. едким натром до перехода оранжевой окраски в розовую (А мл).

Содержание усвояемой  $P_2O_5$  рассчитывают по формуле:

$$\% P_2O_5 = \frac{(A - B) \cdot 0,0071 \cdot 500 \cdot 500 \cdot 100}{200 \cdot 100 \cdot n} = 8,875 \frac{(A - B)}{n}$$

Здесь  $n$  — навеска суперфосфата.

*При определении воднорастворимой формы  $P_2O_5$  в двойном суперфосфате*

5 г двойного суперфосфата помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, вводят 300—350 мл дистиллированной воды, взбалтывают 30 мин., доводят объем до метки и фильтруют; 100 мл фильтрата перемешивают с 50 мл дистиллированной воды и фильтруют через Н-катионитовый фильтр, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу на 500 мл и доводя до метки.

Таблица 7

*Сравнение объемного ионитного метода со стандартным весовым при определении воднорастворимой  $P_2O_5$  в двойном суперфосфате и фосфорной кислоте*

| Метод анализа | Содержание $P_2O_5$ , %            |                              |                                        |
|---------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
|               | двойные суперфосфаты               | фосфорная кислота из апатита | упаренная фосфорная кислота из апатита |
| Весовой       | 37,60; 37,60; 44,61; 44,65; 45,26; | 22,97                        | 51,12; 51,12; 51,28                    |
| Объемный      | 37,56; 37,84; 44,64 44,48; 45,38;  | 22,81                        | 50,83; 50,90; 51,35                    |

#### Ход анализа

*При объемном окончании определения усвояемой  $P_2O_5$  в простом суперфосфате из апатитового концентрата*

200 мл отфильтрованной вытяжки, полученной, как описано выше, переносят в стакан емкостью 400 мл, добавляют 100 мл воды, свободной от  $CO_2$ , перемешивают и пропускают сквозь Н-катионитовый фильтр диаметром 3 см со скоростью 10—12 мл/мин. Раствор собирают в мерную колбу емкостью 500 мл, фильтр промывают водой, нагретой до 40—50°, до тех пор пока колба не наполнится почти до метки. Жидкость охлаждают, доводят объем до метки, перемешивают и отбирают две порции по 100 мл в колбы для титрования. К одной из порций прибавляют 0,5 мл 0,2%-ного раствора бромкрезол-зеленого и титруют 0,1-н. раствором NaOH сначала до pH=4,4, а затем до 4,6, сравнивая со свидетелями. При расчете принимают то количество щелочи, которое отвечает pH=4,6 (В мл). К другой порции

титруют две порции по 100 мл полученного раствора. Содержание воднорастворимой  $P_2O_5$  рассчитывают по формуле:

$$\% P_2O_5 = 17,75 \frac{(A - B)}{n}$$

*При определении  $P_2O_5$  в экстракционной кислоте*

Отвешивают 12—14 г (~10 мл) кислоты или 7—8 г упаренной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью на 250 мл, доводят до метки и перемешивают; 50 мл полученного раствора вносят в стакан, добавляют 75 мл дистиллированной воды, свободной от углекислоты, перемешивают и фильтруют через Н-катионитовый фильтр со скоростью не более 20 мл/мин. Все операции следует производить быстро, иначе начинают выпадать фосфаты железа и алюминия.

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью на 500 мл и доводят до метки промывными водами. На

титрование берут по 100 мл фильтрата и поступают, как указано выше.

### Необходимые реактивы и их приготовление

1. Буферные смеси со значением pH 4,4 и 4,6:

| pH  | 0,2-м. раствор<br>$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мл | 0,1-м. раствор ли-<br>монной кислоты, мл | 0,2%-ный раствор<br>бромкрезол зеленого,<br>мл | Вода, мл |
|-----|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|----------|
| 4,4 | 8,82                                                                       | 11,18                                    | 0,5                                            | 105      |
| 4,6 | 9,25                                                                       | 10,65                                    | 0,5                                            | 105      |

Для предохранения буферных смесей от микрофлоры необходимо предварительно простерилизовать растворы кипячением или же добавить кристаллик тимола.

2. Индикатор бромкрезол зеленый. Растворяют 0,2 г сухого индикатора в 6 мл 0,1-н. раствора едкого натра и 5 мл спирта; разбавляют водой до 100 мл.

3. Смешанный индикатор. В 100 мл 96% спирта растворяют 0,6 г фенолфталеина и 0,1 г метилового красного.

4. Едкий натр 0,1-н. Раствор не должен содержать карбонатов. Вода, применяемая для анализа, должна быть освобождена от углекислоты кипячением в течение часа.

5. Регенерацию катионита для извлечения усвояемой формы  $\text{P}_2\text{O}_5$  следует производить лишь после предварительного отделения от него остатка суперфосфата. Последнее можно осуществить отмучиванием или

промыванием водой на сите с диаметром пор 0,5 мм.

6. Регенерация катионита для объемного окончания анализа производится путем настаивания<sup>1</sup> с 5%-ным раствором соляной кислоты в течение 4—5 час. с последующим отмыванием дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Катионитовый фильтр каждый раз перед употреблением промывают дистиллированной водой до желтой окраски промывных вод по метилоранжу.

### Выводы

1. Разработан метод извлечения усвояемых форм фосфорной кислоты из суперфосфатов, в основе которого лежит настаивание суспензии суперфосфата<sup>1</sup> с Н-катионитом. Различные виды суперфосфатов требуют применения различных навесок Н-катионита. Метод вполне пригоден для контроля производства.

2. Уточнен метод объемного окончания анализа. Для этой цели полученную вытяжку фильтруют через Н-катионитовый фильтр и аликвотные объемы титруют по индикатору бромкрезол зеленый до pH=4,6 и по смешанному индикатору метил красный + фенолфталеин до pH=9,0. По разности находят содержание фосфорной кислоты.

<sup>1</sup> Пропускание через катионитовый фильтр подогретого до 60—70° 5%-ного раствора соляной кислоты позволяет закончить регенерацию за 5—10 мин. Прим. ред.

### ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 10918—40 на простой суперфосфат.
- Г. С. Бляхер, Заводская лаборатория, VIII, 409 (1939).
- К. К. Гедройц, Учение о поглощательной способности почв, Сельхозгиз (1933).
- Г. В. Федорова, Известия ВТИ, 2 (1946).
- В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ ГИХЛ, стр. 607 (1935).
- А. Гербер и Ф. Майлс, Индастриел энд Инжиниринг Кемистри, Аналитикл эдишн, 10, 519 (1938).
- К. Хелрич и В. Римап, Аналитикл Кемистри, 19, 651 (1947).

Н. М. ПОПОВА, А. Ф. ПЛАТОНОВА, К. П. ЛЕОНОВА,  
Л. В. ЗАСЛАВСКАЯ и М. Ф. РЫБИНА

## ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБИДОВ В СТАЛИ

Описанные в литературе методы карбидного анализа дают возможность весового определения карбидной фазы или элементов, связанных в карбиды [1, 2]. В обоих случаях получают общие сведения о распределении элементов между карбидной фазой и твердым раствором без указаний на структуру и химический состав карбидов. Между тем большинство карбидообразующих элементов дают карбиды разной структуры и переменного химического состава. Как показали исследования Н. Ф. Лашко [3] и С. З. Бокштейна, при отпуске хромистых сталей по мере увеличения выдержки возникающий первоначально карбид цементитного типа  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$  сменяется тригональным карбидом хрома  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ , который в свою очередь уступает место кубическому карбиду хрома. В отдельные моменты отпуска можно иметь один, два или все три карбида одновременно. В молибденовых сталях в процессе отпуска происходит замена цементитного карбида  $(\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$  специальным карбидом молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

При наличии смеси карбидов определение молибдена, связанного в карбиды, дает только общее его количество в карбидной фазе; остается неизвестным, сколько молибдена находится в цементитном карбиде и сколько в специальном. Аналогично молибдену ведет себя ванадий, который растворяется в других карбидах, а также образует специальный карбид  $\text{VC}$ . Чтобы изучить кинетику карбидообразования, нужно обособленное количественное определение карбидов каждого типа. Это трудно выполнить с помощью рентгеновского анализа, так как чувствительность метода невысока и при значительном преобладании одной фазы не удастся даже качественно обнаружить уступающую фазу.

Недавно предложенный метод магнитного анализа [4] требует все-

сторонней проверки, как и все новые методы, и применим только для высокоуглеродистых сталей, содержащих ферромагнитные карбиды, поскольку количество ферромагнитной карбидной фазы определяет чувствительность метода. Обособленное и непосредственное определение составляющих карбидной фазы может быть выполнено с помощью химических методов. В основу разработки этих методов мы положили изучение химических свойств карбидов различной структуры.

В соответствии с полученными наблюдениями карбиды в сталях могут быть разделены по своим химическим свойствам на две группы.

I. Растворимые в соляной кислоте: цементит  $(\text{Fe}_3\text{C})$ ; тригональный карбид хрома  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  и кубический карбид хрома  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ .

II. Не растворимые в соляной кислоте, но разлагаемые в смеси соляной и азотной кислот: специальные карбиды титана, ванадия, молибдена, вольфрама, ниобия и тантала.

Химические свойства карбидов зависят от их дисперсности и легированности другими элементами; это должно учитываться при разработке методов.

Чистый цементит легко разлагается в соляной кислоте; скорость разложения зависит от дисперсности. В 0,1-н. растворе соляной кислоты дисперсный карбид железа разлагается в десятки раз скорее, чем скоагулированный. Разложение цементита в горячей концентрированной соляной кислоте происходит моментально, и скорость разложения практически не зависит от степени дисперсности карбидных частиц.

Легирование цементита хромом увеличивает его химическую стойкость. Однако это можно проследить только по отношению к разбавленным кислотам на холоду. При нагревании легированный цементит

быстро разлагается 20%-ной соляной кислотой. Тригональный и кубический карбиды хрома заметно не растворяются в холодной 20%-ной соляной кислоте, но полностью растворяются при кипячении. Время растворения зависит от количества карбидов и легированности их другими элементами. Чем больше железа содержится в карбидах хрома, тем скорее идет их растворение в соляной кислоте. Напротив, наличие ванадия и молибдена в карбидах хрома увеличивает их устойчивость. Как показывают результаты исследования, в большинстве случаев достаточно кипячения в 20%-ной соляной кислоте в течение часа, чтобы полностью растворить кубический карбид хрома (табл. 1).

без разложения в более жестких условиях. Это дает возможность применить простой способ отделения карбидов первой группы от карбидов второй группы, а именно обработку карбидного осадка кипящей соляной кислотой. В табл. 2 собраны данные, показывающие, что в процессе кипячения в соляной кислоте карбид ванадия не разлагается. Аналогично ведет себя карбид титана (табл. 3). Скоагулированный карбид молибдена выдерживает длительное кипячение в кислоте без разложения, но дисперсные карбиды начинают переходить в раствор уже после трехчасового кипячения в 20%-ной соляной кислоте (табл. 4).

На основе проведенных опытов был разработан следующий метод

Таблица 1

Растворимость в кислотах кубического карбида хрома (Cr, V, Fe)<sub>23</sub> C<sub>6</sub>

| Сталь                                      | Термическая обработка                 | Условия обработки карбидного осадка кислотой |             |             | Исходное содержание хрома в осадке, % | Найдено хрома в осадке после обработки, % |
|--------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|-------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                            |                                       | кислота                                      | нагрев      | время, часы |                                       |                                           |
| Хромоникелевая аустенитная, 0,4% С         | Закалка с 1200°, отпуск 800°, 5 час.  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:2)         | Без нагрева | 24          | 12,0                                  | 11,8                                      |
|                                            |                                       | HCl (1:1)                                    | То же       | 24          | 13,0                                  | 12,5                                      |
|                                            |                                       | 10%-ная HCl                                  | » »         | 24          | 12,5                                  | 12,1                                      |
|                                            |                                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:2)         | Кипячение   | 0,5         | 13,3                                  | 0                                         |
|                                            |                                       | HCl (1:1)                                    | То же       | 0,5         | 12,9                                  | 0                                         |
|                                            |                                       | 10%-ная HCl                                  | » »         | 1           | 12,1                                  | 0                                         |
| Хромоникелевая аустенитная, 0,4% С; 1,7% V | Закалка с 1200°, отпуск 800°, 5 час.  | HCl (1:1)                                    | Кипячение   | 1           | 17,1                                  | 0                                         |
|                                            |                                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:2)         | То же       | 1           | 14,6                                  | 0                                         |
| Хромомарганцево-никелевая, 0,4% С; 1,6% V  | Закалка с 1200°, отпуск 800°, 25 час. | HCl (1:1)                                    | Кипячение   | 1           | 4,2                                   | 1,7*                                      |
|                                            |                                       | HCl (1:1)                                    | То же       | 5           | 4,2                                   | 1,6*                                      |
|                                            | Закалка с 1200°, отпуск 800°, 50 час. | HCl (1:1)                                    | Кипячение   | 1           | 6,7                                   | 1,7*                                      |
|                                            |                                       | HCl (1:1)                                    | То же       | 5           | 6,7                                   | 1,5*                                      |

\* Оставшийся хром содержится в специальном карбиде ванадия.

Специальные карбиды ванадия, молибдена, вольфрама и титана не растворимы в кипящей 20%-ной соляной кислоте, если отсутствуют окислительные агенты. Карбиды ниобия и тантала могут быть выделены

дифференцированным определением карбидов: карбидные осадки получают с помощью анодного растворения образцов в условиях электролиза, выбранных в соответствии с коррозионной стойкостью стали и кар-

бидов. Для этого служат методы с применением низкой плотности тока и различного состава электролитов [1, 5, 6] или метод с высокой плотностью тока [7]. После выключения тока образцы переносят в стаканы с

циями сухого сернокислого калия, растирают порошок в кашу и смывают водой. Таким путем переводят в стакан основную массу осадка (осадок 1). Для окончательной очистки образца вытирают его влажной

Таблица 2

Влияние на карбид ванадия VC продолжительности кипячения карбидного осадка в 20%-ной соляной кислоте

| Сталь                                   | Термическая обработка                | Карбиды в осадке (рентген)           | Длительность обработки соляной кислотой часы | Исходное содержание ванадия в осадке мг | Найдено ванадия после кипячения мг |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| 0,37% C, 1,4% V                         | Закалка с 900°, отпуск 650°, 3 часа  | VC + Fe <sub>3</sub> C               | 1                                            | 8,9                                     | 8,6                                |
|                                         |                                      |                                      | 5                                            | 8,9                                     | 8,6                                |
|                                         |                                      |                                      | 7                                            | 8,9                                     | 8,6                                |
| Хромомарганцевоникелевая 0,4% C; 2,6% V | Закалка с 1200°, отпуск 800°, 5 час. | VC + Cr <sub>23</sub> C <sub>8</sub> | 0,5                                          | 5,3                                     | 4,6                                |
|                                         |                                      |                                      | 1                                            | 5,3                                     | 4,3                                |
|                                         |                                      |                                      | 2                                            | 5,3                                     | 4,3                                |
| То же                                   | То же                                | То же                                | 5                                            | 5,3                                     | 4,3                                |
|                                         |                                      |                                      | 1,5                                          | 3,3                                     | 2,7                                |
|                                         |                                      |                                      | 3,25                                         | 3,3                                     | 2,9                                |
|                                         |                                      |                                      | 5                                            | 3,3                                     | 2,7                                |
|                                         |                                      |                                      | 7                                            | 3,3                                     | 2,7                                |

Примечание. Пробы взяты из глицириновых суспензий, полученных размешиванием карбидных осадков с глицирином. Для испытания отобрано по 2 мл суспензии и добавлено 100 мл HCl. Кипячение велось с обратным холодильником.

Таблица 3

Влияние продолжительности обработки карбидного осадка, содержащего TiC + Fe<sub>3</sub>C, 20%-ной соляной кислотой на карбид титана

| Длительность кипячения с соляной кислотой час. | Исходное содержание титана в осадке мг | Найдено титана после кипячения мг |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Сталь с 0,23% C и 0,65% Ti                     |                                        |                                   |
| 1                                              | 2,0                                    | 2,0                               |
| 2                                              | 2,0                                    | 2,0                               |
| 3                                              | 2,0                                    | 2,0                               |
| 4                                              | 2,0                                    | 2,0                               |
| 5                                              | 2,0                                    | 2,0                               |

Примечание. Пробы взяты из глицириновых суспензий карбидов.

водой и счищают ножом осадок с поверхности образца. Чтобы удалить остатки карбидных частиц, влажный образец посыпают небольшими пор-

Таблица 4

Влияние продолжительности кипячения карбидного осадка, содержащего Mo<sub>2</sub>C + Fe<sub>3</sub>C, в 20%-ной соляной кислоте на карбид молибдена  
Сталь с 0,51% C, 2,16% Mo

| Термическая обработка                | Длительность обработки, час. | Исходное содержание Mo в осадке мг | Найдено Mo после кипячения, мг |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Закалка с 1200°, отпуск 650°, 1 час  | 0,5                          | 4,3                                | 4,3                            |
|                                      | 1                            | 4,3                                | 4,3                            |
|                                      | 0,5                          | 11,0                               | 10,8                           |
|                                      | 1                            | 11,0                               | 10,5                           |
|                                      | 3                            | 11,0                               | 10,5                           |
|                                      | 6                            | 11,0                               | 10,5                           |
| Закалка с 1200°, отпуск 650°, 5 мин. | 0,5                          | 8,8                                | 6,6                            |
|                                      | 1                            | 8,8                                | 6,3                            |
|                                      | 3                            | 8,8                                | 6,5                            |
|                                      | 6                            | 8,8                                | 5,4                            |

Примечание. Обработка проб такая же, как в табл. 2.



фильтровальной бумагой, которую собирают на бумажный фильтр (осадок 2). Через этот фильтр пропускают также все промывные воды при очистке основного осадка декантацией, которую повторяют не менее трех раз. После взмучивания с водой (100—200 мл) дают осадку отстояться и осторожно сливают жидкость в отдельный стакан, из которого фильтруют ее через фильтр (осадок 2). В некоторых случаях необходимо замораживать жидкость с осадком, чтобы вызвать полную его коагуляцию и более быстрое осаждение. После промывания переводят осадок в коническую колбу емкостью 200—300 мл, обливают его 100 мл перегнанной 20%-ной (по весу) соляной кислотой и кипятят час с обратным холодильником. Затем охлаждают колбу, разбавляют кислоту 100—200 мл воды и отфильтровывают нерастворившийся осадок (осадок 3).

Осадок 3 и фильтрат анализируют химически на карбидообразующие элементы. В осадке 2 определяют один преобладающий по количеству элемент ( $\mathcal{E}_d$ ) и рассчитывают поправки  $\Delta_o$  и  $\Delta_\phi$  к результатам анализа как осадка, так и фильтрата

$$\Delta_\phi = \mathcal{E}_d \frac{\mathcal{E}_\phi}{\mathcal{E}_o + \mathcal{E}_\phi};$$

$$\Delta_o = \mathcal{E}_d \frac{\mathcal{E}_o}{\mathcal{E}_o + \mathcal{E}_\phi}.$$

Здесь  $\mathcal{E}_o$  и  $\mathcal{E}_\phi$  — найденное количество элемента в осадке и в фильтрате. Поправки к другим элементам рассчитывают по их соотношению; обычно они очень малы и не влияют существенно на результаты. Расчеты анализа ведут по отношению к навеске растворенной стали и получают раздельно количества элементов, связанных в специальный карбид, не растворимый в соляной кислоте, и в карбиды другого типа, растворимые в соляной кислоте. Примеры дифференцированного анализа карбидов стали приведены в табл. 5, 6 и 7. В табл. 5 показано, как распределяются элементы, связанные в карбиды между кубическим карбидом хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , в котором растворен ванадий, и специальным

Таблица 5

Определение элементов, связанных в карбиды  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и VC в хромомарганцевоникелевых аустенитных сталях

| Термообработка                                                                                                                                                                           | Содержание элементов в карбидах, %    |       |             |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------------|-------|
|                                                                                                                                                                                          | $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ (фильтрат) |       | VC (осадок) |       |
|                                                                                                                                                                                          | Cr                                    | V     | Cr          | V     |
| Сталь с 0,80% С и 2,73% V                                                                                                                                                                |                                       |       |             |       |
| Закалка с 1200° . . . . .                                                                                                                                                                | 1,32                                  | 0,56  | 0,32        | 0,61  |
| То же . . . . .                                                                                                                                                                          | 1,57*                                 | 0,58* | 0,18*       | 0,61* |
| Закалка с 1200°, отпуск 700°, 5 час. . . . .                                                                                                                                             | 1,73                                  | 0,68  | 0,97        | 1,91  |
| То же . . . . .                                                                                                                                                                          | 1,95*                                 | 0,71* | 0,92*       | 1,82* |
| Закалка с 1200°, отпуск 800°, 5 час. . . . .                                                                                                                                             | 2,11                                  | 0,71  | 0,86        | 1,81  |
| То же . . . . .                                                                                                                                                                          | 2,43*                                 | 0,74* | 0,79*       | 1,81* |
| Закалка с 1200°, отпуск 900°, 5 час. . . . .                                                                                                                                             | 2,88                                  | 0,80  | 0,66        | 1,46  |
| То же . . . . .                                                                                                                                                                          | 2,86*                                 | 0,79* | 0,57*       | 1,44* |
| Закалка с 1200°, отпуск 1000°, 5 час. . . . .                                                                                                                                            | 3,29                                  | 1,01  | 0,36        | 1,10  |
| То же . . . . .                                                                                                                                                                          | 3,21*                                 | 0,94* | 0,36*       | 1,07* |
| Закалка с 1200°, отпуск 1100°, 5 час. . . . .                                                                                                                                            | 2,37                                  | 0,92  | 0,34        | 0,85  |
| То же . . . . .                                                                                                                                                                          | 2,62*                                 | 0,86* | 0,30*       | 0,91* |
| Сталь с 0,43% С и 2,73% V                                                                                                                                                                |                                       |       |             |       |
| Закалка с 1200° . . . . .                                                                                                                                                                | 0,07                                  | 0,07  | 0,13        | 0,36  |
| Закалка с 1200°, отпуск 700°, 5 час. . . . .                                                                                                                                             | 0,17                                  | 0,14  | 0,80        | 1,89  |
| Закалка с 1200°, отпуск 800°, 5 час. . . . .                                                                                                                                             | 0,23                                  | 0,14  | 0,88        | 1,88  |
| Закалка 1200°, отпуск 900°, 5 час. . . . .                                                                                                                                               | 0,42                                  | 0,14  | 0,84        | 1,93  |
| Закалка с 1200°, отпуск 1000°, 5 час. . . . .                                                                                                                                            | 1,04                                  | 0,33  | 0,52        | 1,18  |
| Закалка с 1200°, отпуск 1100°, 5 час. . . . .                                                                                                                                            | 0,70                                  | 0,32  | 0,33        | 0,83  |
| Примечание. Карбидные осадки кипятились 1 час в 20%-ной HCl. Результаты, отмеченные звездочкой, получены для параллельных образцов при кипячении осадков в течение 5 час. с 20%-ной HCl. |                                       |       |             |       |

карбидом ванадия VC, который содержит некоторые количества хрома. В табл. 6 результаты анализа выяв-

Таблица 6

Определение элементов, связанных в карбиды VC и Fe<sub>3</sub>C в стали

| Термическая обработка                 | Содержание элементов в карбидах, % |       |                              |       |
|---------------------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------|-------|
|                                       | VC (осадок)                        |       | Fe <sub>3</sub> C (фильтрат) |       |
|                                       | Fe                                 | Cr    | Fe                           | Cr    |
| Сталь с 0,37% C, 1,4% V               |                                    |       |                              |       |
| Закалка с 1200°, отпуск 200°, 1 час   | Следы                              | 0,17  | 1,35                         | 0,01  |
| То же . . . . .                       | Следы*                             | 0,18* | 1,42*                        | 0,01* |
| Закалка с 1200°, отпуск 550°, 1 час   | Следы                              | 1,00  | 0,58                         | 0,20  |
| То же . . . . .                       | Следы*                             | 0,97* | 0,48*                        | 0,22* |
| Закалка с 1200°, отпуск 650°, 3 часа  | Следы                              | 1,33  | 0,76                         | 0,03  |
| То же . . . . .                       | Следы*                             | 1,39* | 0,76*                        | 0,04* |
| Сталь с 0,41% C, 0,52% V              |                                    |       |                              |       |
| Закалка с 1100°, отпуск 550°, 1 час   | 0                                  | 0,03  | 4,42                         | 0,09  |
| Закалка с 1100°, отпуск 650°, 1 час   | 0                                  | 0,21  | 3,85                         | 0,21  |
| Закалка с 1100°, отпуск 650°, 50 час. | 0                                  | 0,35  | 3,62                         | 0,04  |
| Закалка с 1100°, отпуск 700°, 50 час. | 0                                  | 0,36  | 3,42                         | 0,05  |

\*Результаты получены на дополнительных образцах.

Таблица 7

Определение элементов, связанных в карбиды Mo<sub>2</sub>C и Fe<sub>3</sub>C, в стали с 0,51% C и 2,16% Mo

| Термическая обработка                 | Содержание элементов, связанных в карбиды в % |      |                              |      |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------|------|------------------------------|------|
|                                       | Mo <sub>2</sub> C (осадок)                    |      | Fe <sub>3</sub> C (фильтрат) |      |
|                                       | Fe                                            | Mo   | Fe                           | Mo   |
| Закалка с 1200°, отпуск 650°, 5 мин.  | 0,04                                          | 1,44 | 3,26                         | 0,21 |
| То же . . . . .                       | 0,07                                          | 1,41 | 3,45                         | 0,22 |
| Закалка с 1200°, отпуск 650°, 30 мин. | 0,04                                          | 1,87 | 2,00                         | 0,11 |
| То же . . . . .                       | 0,05                                          | 1,70 | 1,67                         | 0,08 |
| Закалка с 1200°, отпуск 650°, 1 час   | 0,07                                          | 1,98 | 1,30                         | 0,07 |
| То же . . . . .                       | 0,06                                          | 1,94 | 1,23                         | 0,07 |
| Закалка с 1200°, отпуск 550°, 5 мин.  | Следы                                         | 0,48 | 4,10                         | 0,50 |
| То же . . . . .                       | »                                             | 0,61 | 4,19                         | 0,51 |
| Закалка с 1200°, отпуск 550°, 30 мин. | »                                             | 0,76 | 2,62                         | 0,42 |
| То же . . . . .                       | »                                             | 0,75 | 2,28                         | 0,38 |
| Закалка с 1200°, отпуск 550°, 1 час   | 0,05                                          | 1,48 | 2,59                         | 0,26 |

ляют некоторую растворимость ванадия в цементите, тогда как в присутствующем специальном карбиде ванадия железо не растворяется. Табл. 7 показывает взаимосвязь молибденового карбида и цементита, легированного молибденом.

Проведенные анализы указывают на возможность применения нового метода для решения задач металловедения в области фазового анализа, причем это решение получает необходимую конкретность.

### Выводы

Разработан химический метод дифференцированного определения карбидов в сталях, содержащих специальные карбиды ванадия, молибдена, титана, а также цементит или кубический карбид хрома, легированные этими элементами. Метод основан на различной растворимости карбидов в соляной кислоте.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Попова, Заводская лаборатория, XI, 10 (1945).
2. Н. М. Попова и М. Ф. Рыбина, Заводская лаборатория, XIII, 12 (1947).
3. Н. Ф. Лашко и М. Д. Нестерова, Известия АН СССР, серия физическая, XV, 1, 67 (1951).
4. И. Н. Богачев, и В. Г. Пермяков, Отпуск закаленной стали, Машгиз (1950).
5. Н. М. Попова и А. Ф. Платонова, Заводская лаборатория, XIV, 6 (1948).
6. Н. М. Попова и А. Ф. Платонова, Заводская лаборатория XV, 3 (1949).
7. Н. А. Саверина, Физико-химические методы исследования металлов, ЦНИИТМАШ, Машгиз, кн. 36, стр. 165—181 (1950).

## З. С. МУХИНА

ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ  
В ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Ю. А. Чернихов и Б. М. Добкина, изучавшие взаимодействие диэтилдитиокарбамата натрия с различными элементами, установили<sup>1</sup>, что к образованию в водной среде трудно растворимых карбаматов склонны те из них, которые дают в водных растворах устойчивые сульфиды. Элементы, не образующие устойчивых сульфидов, не образуют и трудно растворимых в воде карбаматов.

Нас интересовало применение этого реактива при амперометрическом титровании растворов алюминиевых сплавов, сталей и ферросплавов.

Предварительные испытания 20%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата в качестве титрующего были проведены на сернокислых растворах цинка, меди и ванадия. В качестве электродов использовался капаящий ртутный катод и каломелевый элемент (анод). Титрование проводилось на полярографе, изготовленном Государственным институтом цветных металлов; положение движка реохорда устанавливалось на  $-1,2$  в.

Результаты титрования показали, что с увеличением концентрации цинка пропорционально увеличивается и количество раствора диэтилдитиокарбамата, затрачиваемого на титрование; концом титрования мы считали получение тока постоянного значения, когда все ионы цинка, очевидно, были связаны в комплексное соединение.

Первые опыты по применению карбамата натрия были проведены на алюминиевых сплавах для определения в них цинка и меди, а затем для определения ванадия и никеля в сталях.

**Определение цинка**

Обычно цинк в алюминиевых сплавах определяют электролизом или осаждают сероводородом в муравьи-

нокислой среде или ртутнородановой смесью выделяют цинк в виде  $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ . Определение заканчивают весовым или объемным способом — титрованием раствором иодноватокислого калия в присутствии хлороформа.

При высоком содержании цинка в алюминиевых сплавах расхождения в результатах анализа по трем названным методам в некоторых случаях составляют 0,3—0,4% при содержании цинка 8—10%.

Нами были проведены опыты по применению амперометрического метода для определения цинка в алюминиевых сплавах. Испытания на чистой соли цинка показали, что титрование идет хорошо при значении  $\text{pH} = 3,5\text{—}3,8$ . При добавлении соли алюминия титрование цинка карбаматом при  $\text{pH} = 3,9\text{—}4,0$  давало удовлетворительные результаты, помех от присутствия алюминия не было замечено.

Так как железо и медь даже при низких значениях  $\text{pH}$  порядка 2,0—3,0 уже образуют осадки, то подготовка сплавов к анализу проводилась растворением навески в щелочи с последующим разбавлением раствора водой; при этом железо и медь оставались в осадке.

Навеска алюминиевого сплава в 1 г растворялась в 25 мл 10%-ного раствора щелочи при нагревании. По растворении стружки прибавлялось 100 мл горячей воды, жидкость переливалась в мерную колбу емкостью 250 мл, которая дополнялась водой до метки. Для титрования отбиралась часть раствора в 25—35 мл, подкислялась соляной кислотой (1:1) до кислой реакции по метилоранжу, затем по каплям снова приливалась 10%-ный раствор щелочи до желтой окраски жидкости. Последующим осторожным добавлением соляной кислоты создавалась переходная окраска раствора, отвечающая значению  $\text{pH} = 4,0$ .

<sup>1</sup> Ю. А. Чернихов и Б. М. Добкина, Заводская лаборатория, XVI, 4, (1950).

Таблица 1

Определение цинка амперометрическим титрованием раствором тиокарбамата натрия и другими методами

| Содержание<br>Zn, % | Найдено Zn, %       |                       |              |                        |                                  |
|---------------------|---------------------|-----------------------|--------------|------------------------|----------------------------------|
|                     | сероводород-<br>ным | ртутно-<br>роданистым | электролизом | полюрогра-<br>фическим | амперометрическим<br>титрованием |
| 3,15                | 3,05                | 3,21                  | 2,98         | 3,08                   | 3,19                             |
| 5,50                | 5,27                | 5,38                  | 5,33         | 5,36                   | 5,42; 5,58                       |
| 9,60                | 9,10                | 9,23                  | 9,08         | 9,41                   | 9,57; 9,63                       |
| 7,50                | 7,30                | 7,70; 7,74; 7,48      | 7,29; 7,24   | 7,34; 7,30             | 7,48; 7,55; 7,61                 |
| 6,70                | 6,70                | 6,58                  | 6,55         | 6,57; 6,49; 6,53       | 6,72; 6,68; 6,75                 |
| 8,40                | 8,19; 8,08          | 8,45                  | 8,10         | 8,55; 8,39             | 8,45; 8,49; 8,50                 |

Подготовленный таким путем раствор подвергался амперометрическому титрованию на холоду (см. табл. 1).

Испытания показали, что метод определения цинка в алюминиевых сплавах является более точным и простым в применении к серийным анализам.

### Определение меди

При определении меди в алюминиевых сплавах было использовано свойство этого элемента образовывать осадок с карбаматом натрия при  $pH=8-9$ . В таких условиях железо, марганец и цинк не образуют осадка с карбаматом натрия. Вредное влияние алюминия может быть устранено связыванием его в цитратный комплекс.

Подготовка раствора к анализу проводилась растворением 1 г алюминиевого сплава в 25 мл соляной кислоты (1:1) и выпариванием до объема в 5 мл жидкости, в которую предварительно вводилось несколько капель 3%-ной перекиси водорода. По охлаждении в стакан прибавлялось 20 мл воды и раствор переливался в мерную колбу емкостью 100 мл и доливался водой до метки. Для титрования отбирались 15—25 мл раствора, в них добавлялось 0,3—0,5 г цитрата натрия и затем аммиак до щелочной реакции по лакмусу. Общий объем при титровании составлял 30—35 мл.

Титрование проводилось в холодном растворе. Результаты определения меди приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение меди в алюминиевых сплавах

| Найдено Cu, %                 |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| амперометрическим титрованием | химическим способом |
| Алюминиевый сплав             |                     |
| 4,35; 4,39; 4,43; 4,46        | 4,41                |
| 1,95; 1,98; 2,03; 2,05; 2,06  | 2,00                |
| 0,90; 0,86; 0,93              | 0,90                |
| Лигатура                      |                     |
| 49,85; 49,95; 50,10; 50,15;   | 50,20               |
| 49,90                         |                     |
| 20,05; 19,96; 19,98           | 20,10               |

Наши испытания показали, что новый метод определения меди можно применить к лигатурам и бронзам.

### Определение ванадия

Согласно исследованиям Ю. А. Чернихова, ванадий не образует осадка с карбаматом натрия в щелочной и нейтральной среде; в кислых средах ванадий образует с карбаматом натрия комплексное соединение, окрашенное в желтый цвет.

При анализе сталей необходимо было обратить внимание на поведение других элементов. Как упоминалось выше, никель образует комплексное соединение с карбаматом натрия в разных средах и в том числе в аммиачной.

На основании проведенных опытов подготовка раствора стали к определению ванадия проводилась следующим путем: 0,5 г стали рас-

творялось в соляной кислоте (1:1), по растворении металла приливалась азотная кислота до прекращения вспенивания жидкости, которая затем выпаривалась досуха. Остаток смачивался 5 мл соляной кислоты (1:1) и 30 мл воды, раствор переливался в мерную колбу емкостью 250 мл, содержащую 30 мл 10%-ного раствора едкого натра, и дополнялся водой до метки. Отбиралась часть щелочного раствора, подкислялась соляной кислотой (1:1) до кислой реакции и в таком слабокислом растворе проводилось титрование ванадия карбаматом натрия.

Метод проверен также на образцах-нормалях феррованадия. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Определение ванадия титрованием карбаматом натрия

| Взято V, % | Получено V, %                   |
|------------|---------------------------------|
| 2,26       | 2,27; 2,25; 2,24; 2,26          |
| 1,80       | 1,85; 1,89; 1,84; 1,86;<br>1,87 |
| 0,51       | 0,49; 0,50; 0,51                |
| 38,42      | 38,51; 38,45; 38,47; 38,44      |

Примечание. Молибден, обычно присутствующий в феррованадии, с диэтилдитиокарбаматом образует комплексное соединение, как и ванадий.

### Определение никеля

Для изучения возможности амперометрического титрования никеля были приготовлены растворы соответствующих сталей и нормалей.

Для этого 0,5 г металла растворялось в 35 мл соляной кислоты (1:1), по растворении приливался 3%-ный раствор перекиси водорода для окисления карбидов, жидкость кипятилась для разложения перекиси, солянокислый раствор переливался в мерную колбу емкостью 100 мл и дополнялся соляной кисло-

той (1:1) до метки. Для определения никеля отбирались различные порции солянокислого раствора и проводилось их титрование водным раствором дитиокарбамата натрия. Все титрования проводились в объеме 25—40 мл. Было проверено влияние солей железа и марганца на определение никеля, для чего к испытываемому раствору никелевой соли добавлялись различные количества хлористого марганца и хлорного железа.

Испытания показали, что эти катионы определению никеля не мешают (табл. 4).

Таблица 4  
Определение никеля в сталях и сплавах

| Материал                   | Найдено Ni, %                 |                     |
|----------------------------|-------------------------------|---------------------|
|                            | амперометрическим методом     | химическим способом |
| Сталь . . . .              | 14,02                         | 13,96               |
| » . . . .                  | 3,75; 3,81;<br>3,80           | 3,79                |
| Сталь нержавеющая . .      | 8,87; 8,90;<br>8,80           | 8,85; 8,85          |
| Нихром . . . .             | 56,00; 55,89                  | 55,8                |
| Сталь . . . .              | 15,02; 15,05                  | 14,98; 14,98        |
| Сталь 3% W<br>и 22% Cr . . | 11,15; 11,24;<br>11,22; 11,18 | 11,20               |

### Выводы

Показана возможность использования диэтилдитиокарбамата в качестве титрующего раствора при амперометрическом определении элементов.

Разработаны новые методы амперометрического титрования цинка и меди в алюминиевых сплавах, а также ванадия и никеля в сталях и сплавах.

Новые методы могут быть применены к анализу электролитных ванн при контроле их состава на содержание меди, никеля и цинка.

А. И. КРУПКИН

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В НЕКОТОРЫХ СТЕКЛАХ И СИЛИКАТАХ

Комплексные соединения азотистой кислоты получают все большее распространение для косвенного колориметрического определения ряда элементов, ионы которых бесцветны. Так, например, Б. С. Цивина [1] предложила определять кальций по никелю, содержащемуся в его соли —  $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$ , а Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева [2] этим же соединением воспользовались для определения калия, содержание которого они определяют по азотистой кислоте. Имеются также указания о применении для этих целей и других соединений. И. М. Коренман [3] указывает на возможность микрокристаллоскопического определения свинца в виде —  $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ , а калия и меди — в виде  $K_2Cu[Ni(NO_2)_6]$ .

В своей работе по косвенному количественному определению калия в некоторых стеклах и силикатах мы воспользовались образованием труднорастворимого соединения —  $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ , с последующим фотоколориметрическим определением в нем никеля. Как известно [4, 5], в присутствии окислителей эта реакция протекает с образованием растворимого соединения интенсивно красного цвета, чем и пользуются для колориметрического определения никеля.

Задачей настоящего исследования являлся выбор методики фотоколориметрического определения никеля и изучение условий осаждения калия в виде комплексной соли —  $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ .

Работа выполнялась на дифференциальном фотоколориметре типа ФЭК-М с оптической компенсацией.

### Фотоколориметрическое определение никеля

Для исследований применялась химически чистая азотноникелевая соль; растворы этой соли готовились в пересчете на окись калия. Состав гексанитроникелеата был принят,

исходя из приведенной в литературе [3] формулы  $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ ; правильность состава соли была также подтверждена весовым анализом.

Определение никеля сводилось к отмериванию в колбу на 100 мл определенного объема раствора азотноникелевой соли, к которой прибавлялось 10 мл соляной кислоты (1:4), необходимой для разложения осадков комплексной соли при определении калия, 2 мл 5%-ного раствора сегнетовой соли, прибавляемой для связывания железа<sup>1</sup>, 1 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, 1 мл 1%-ного раствора иода в 5%-ном растворе иодистого калия и 5 мл концентрированного водного раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое колбы перемешивалось; при прибавлении водного раствора аммиака перемешивание велось особенно энергично во избежание образования осадка. Окраска появлялась сразу же после прибавления аммиака; поэтому интенсивность окраски растворов можно измерять сразу после доведения объема водой до 100 мл. В процессе разработки методики измерения проводились через 15—30 мин. после прибавления аммиака в кюветах с толщиной слоя 10 мм. Это позволяло проводить измерения в широких пределах содержания никеля. Как показали предварительные опыты, применение в качестве окислителя иода более выгодно, чем брома (бромной воды), так как в последнем случае часто образуется осадок.

Литературные данные о выборе светофильтра несколько разноречивы. Так, А. К. Бабко указывает [4], что осадок диметилглиоксимата никеля характеризуется максимумом поглощения в зеленом участке спек-

<sup>1</sup> Имеются в виду материалы с малым содержанием железа. В ином случае количество сегнетовой соли должно быть соответственно увеличено [5].

ра при длине волны 530 мμ и сдвинут в фиолетовую область при образовании окрашенных растворов в присутствии окислителей.

По Е. Б. Сендэлу [6] колориметрирование окрашенных растворов при окислении и в присутствии солей железа рекомендуется проводить с зеленым светофильтром, с максимумом 530 мμ.

Для правильного выбора светофильтра были сняты на фотоэлектрическом спектрофотометре кривые поглощения растворов с окислением иодом и бромом.

В обоих случаях максимумы поглощения растворами оказались в одинаковом участке спектра. На рис. 1 изображены кривые поглощения растворов диметилглиоксимата никеля для содержания 0,5 и 1,0 мг в пересчете на окись калия. Основной максимум поглощения этих растворов лежит в области 440—450 мμ. В соответствии с этим для колориметрирования растворов диметилглиоксимата никеля оказалось целесообразным применить стеклянные светофильтры марки СС-8 или СС-4 (светофильтр СС-8 входит в набор фотоколориметра). Кривая поглощения светофильтра СС-8 также изображена на рис. 1. Рассмотрение кривых поглощения растворов показывает, что помимо основного соединения образуется еще и другое, с максимумом поглощения в зеленой части спектра (в области 530—560 мμ). Этот максимум выражен слабее; поэтому колориметрирование с зеленым светофильтром приводит к значительному понижению чувствительности метода, несмотря на то, что в этой области чувствительность селеновых фотоэлементов прибора более высокая. С другой стороны, при работе с зеленым светофильтром в значительной степени удастся устранить влияние железа, которое в процессе анализа образует соединение, окрашенное в желтый цвет, но и в этом случае при прибавлении даже 10 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли влияние железа полностью не устраняется. В случаях, когда анализируемые материалы бедны железом,

целесообразно применять синие светофильтры.

Как уже отмечалось, интенсивность окраски колориметрируемых растворов нарастает очень быстро и уже через несколько минут после

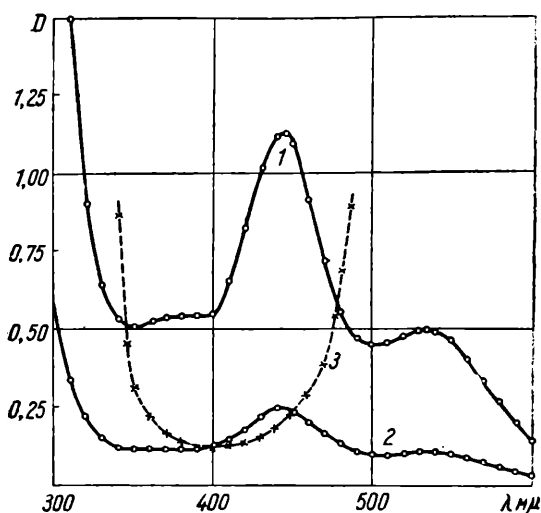


Рис. 1. Оптическая плотность растворов диметилглиоксимата никеля и светофильтра СС-8: 1 — 0,5 мг Ni; 2 — 0,1 мг Ni; 3 — светофильтр СС-8

прибавления аммиака достигает предельного значения, оставаясь практически неизменной продолжительное время. Здесь необходимо иметь в виду, что при недостаточной крепости аммиака может произойти неполная нейтрализация иода. В этом случае окраска иода может быть замаскирована окраской диметилглиоксимата никеля и вызвать значительное искажение результатов. Для устранения этой опасности необходимо ставить контрольную пробу без никеля, с прибавлением всех остальных реактивов. Этот же раствор служит для установки фотоколориметра на нуль. При оставлении колориметрируемых растворов при дневном свете на 2 часа они заметного изменения не претерпели, и поэтому дальнейшие наблюдения над ними не проводились. Температура растворов в пределах  $20 \pm 5^\circ$  также практически не влияет на окраску, и термостатирования перед колориметрированием не требуется.

Результаты градуировки прибора представлены на рис. 2.

Проверка градуировки прибора на искусственных смесях, составленных из соответствующих количеств хлористого калия, азотнокиселевой

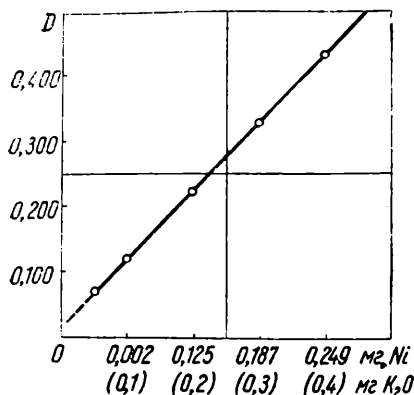


Рис. 2. Градуировочная кривая по  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

и азотистонатриевой солей, дала совпадающие результаты. Это подтвердило возможность определения никеля в растворах, после разрушения комплексной соли калия.

#### Условия осаждения и определения калия

В качестве осадителя калия была применена растворимая натриево-свинцовая соль гексанитрита-никелеата —  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ .

В присутствии калия в этих же условиях образуется трудно растворимая соль калия —  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ , в которой никель определяется вышеуказанным способом после разрушения соляной кислотой.

Осадитель готовится в такой последовательности: в небольшой фарфоровой ступке растирают 10 г азотистонатриевой соли, прибавляют 15 мл горячей воды и, растворив в ней соль, растворяют затем в том же объеме 1 г азотнокиселевой и 2 г азотносвинцовой соли.

Образовавшуюся оливковозеленую жидкость переносят в небольшой стеклянный сосуд, закрывающийся пробкой с предохранительным клапаном. К раствору после охлаждения прибавляют по каплям 2 мл ледяной уксусной кислоты, при этом наблюдается выделение окислов азота. Закрывают сосуд и оставля-

ют раствор на ночь для осаждения калия, который может быть занесен с реактивами. На другой день осадок отделяют фильтрованием, а фильтрат, который и является осадителем, применяют для осаждения калия, предварительно прибавив к нему еще 1 мл воды. 1 мл полученного раствора осаждает до 2 мг калия в пересчете на окись. Осадитель необходимо хранить в темноте для уменьшения разложения, но и в этом случае срок пригодности его определяется в 2—3 суток. При более продолжительном хранении осадительная способность раствора постепенно падает.

Для соблюдения постоянства условий осаждения калия объем анализируемого раствора варьируется с таким расчетом, чтобы для анализа было взято в 2 мл раствора от 0,05 до 0,5 мг  $\text{K}_2\text{O}$ .

Если объем анализируемого раствора окажется меньше, то его доводят до 2 мл водой. Отобранный для анализа раствор переносят в стеклянный стаканчик с носиком и с притертой пробкой (размер  $30 \times 60$  мм), добавляют 2 мл чистого этилового спирта и 1 мл осадителя и, перемешав, оставляют не менее чем на 8 час. Как показали опыты, после разложения трудно растворимых силикатов плавиковой кислотой в присутствии серной кислоты происходит при осаждении калия обильное образование осадка серно-свинцовой соли, которая хотя непосредственно и не влияет на определение калия, но приводит к разрушению части осадителя и затрудняет дальнейшую обработку осадка. Опыты показали, что серную кислоту можно с успехом заменить азотной и тогда указанное неудобство устраняется.

Отделение осадка производят в тигле с пористым дном № 4 или  $A_1$ , под небольшим разрежением; при этом необходимо перенести в тигель сразу же весь осадок. Стаканчик и тигель споласкивают два раза 90%-ным этиловым спиртом, порциями по 1 мл, а затем 3—5 раз 95%-ным этиловым спиртом, порциями по 2 мл. После споласкива-



ния тигель переносят в чистую склянку с воронкой. Осадок в тигле разлагают 10 мл соляной кислоты (1:4), предварительно нагретой до кипения в стаканчике, где велось осаждение. Стаканчик и тигель промывают дистиллированной водой. Раствор, полученный после разложения осадка, переносят в колбу емкостью 100 мл; при этом объем раствора не должен превышать 80—90 мл. Дальнейшее определение никеля, а по нему и калия, ведут в порядке, изложенном выше.

Мы провели градуировку фотокolorиметра по осаждаемой комплексной соли калия; для этой цели служил раствор хлористого калия в 0,5%-ной серной кислоте. Градуировочная кривая прибора по этому раствору изображена на рис. 3.

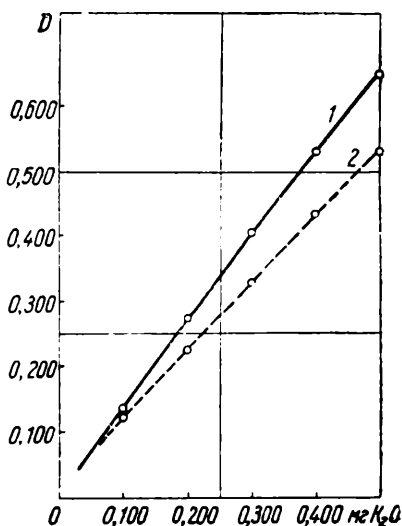


Рис. 3. Градуировочные кривые по  $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$  кривая 1 и по  $Ni(NO_3)_2$  — кривая 2

Оказалось, что эта градуировочная кривая лежит несколько выше, чем кривая, снятая на чистых растворах азотноникелевой соли (последняя для сравнения изображена на рис. 3 пунктиром), а отношение оптических плотностей двух кривых сохраняется в среднем одинаковым на всех участках кривых.

Было установлено, что получающиеся повышенные результаты являются следствием соосаждения соли натрия. Это подтверждено неодно-

кратными анализами осаждаемой соли на содержание натрия. Кроме того, было получено количество комплексной соли калия, достаточное для градуировки фотокolorиметра; при этом промывка соли производилась водой, без учета потерь соли за счет растворения. В этом случае градуировочная кривая совпала с кривой по чистой азотноникелевой соли. Весовой анализ полученной таким способом соли показал ее соответствие с ранее упомянутым составом  $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ .

Опыты подтвердили, что при промывании спиртом отмыть соосаждаемую соль натрия не удастся и она вызывает изменение градуировки прибора. Попытки устранить это явление путем изменения условий промывания осадка, а также подбором других промывных смесей пока не дали положительных результатов, и при определении калия необходимо пользоваться градуировочной кривой по комплексной соли калия, осаждаемой из отдельных проб.

Для подтверждения указаний о том, что при осаждении комплексной соли калия мешают только соли меди [3], был поставлен ряд опытов, которые показали, что в присутствии солей натрия, магния, кальция, алюминия и бора, в отношении к калию 5:1, искажения результатов не наблюдается.

В присутствии солей бария и свинца можно получить завышенные результаты, когда разложение силиката ведется в присутствии серной кислоты. Обильный осадок сульфатов этих металлов удерживает часть осадителя, что и приводит к завышению результатов. В этом случае необходимо промывать осадок большим количеством спирта.

Можно избежать завышения результатов, если производить разложение силиката плавиковой кислотой в присутствии азотной, о чем уже упоминалось ранее.

Результаты анализа смесей чистых солей приведены в таблице, из которой видно, что средняя ошибка определения не превышает  $\pm 0,15\%$  (максимальная ошибка достигала  $\pm 0,3\%$ ).

## Результаты анализа смесей чистых солей

| Состав смеси, %  |                   |                  | Определено<br>K <sub>2</sub> O фото-<br>колоримет-<br>рически, % | Средняя<br>ошибка<br>опреде-<br>ления, % |
|------------------|-------------------|------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |                                                                  |                                          |
| 5,00             | 5,00              | 90,00            | 5,10                                                             | —0,10                                    |
| 10,00            | 10,00             | 80,00            | 10,13                                                            | —0,13                                    |

Разработанная методика была многократно проверена на производственных образцах силикатов, анализ которых проводился весовым методом.

Анализы позволили убедиться в отсутствии заметного влияния интересующих нас компонентов в ши-

роком интервале их содержания в силикатах.

## Выводы

1. Разработана методика фотоколориметрического определения калия в растворах некоторых стекол и силикатов после разложения их плавиковой кислотой.

2. Методика основана на выделении калия в виде комплексной соли —  $K_2Pb[Ni(NO_2)]_6$  и последующем определении его по никелю, входящему в эту соль.

3. Найдено, что при выделении соли калия происходит соосаждение комплексной соли натрия; указан способ устранения ее влияния на результаты анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Цивина, Заводская лаборатория, XV, 2 (1949).
2. Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева, Заводская лаборатория, XVI, 9 (1950).
3. И. М. Коренман, Микрорентгенохимия, Госхимиздат (1947).
4. А. К. Бабко, Журнал аналитической химии, III, 5, 284 (1948).
5. А. М. Дымов и О. А. Володина, Заводская лаборатория, XII 6 (1946).
6. Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат (1949).

В. И. МУРАШОВА

## БЫСТРЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В СТАЛИ

(Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова)

Описанные в литературе методы определения селена в стали или очень сложны или связаны с употреблением дефицитных реактивов. Метод Н. А. Тананаева и В. И. Мурашовой<sup>1</sup>, хотя и лишен этих недостатков, но довольно длителен.

Мы применили для восстановления селена в азотнокислом растворе иодистый калий, которым пользовались многие авторы<sup>2</sup> для определения селена в чистых его растворах весовым, объемноаналитическим нефелометрическим и капельным мето-

дами. Ион иода восстанавливает селен до элементарного состояния из сернокислого, солянокислого и азотнокислого растворов селенистой кислоты. При этом из нагретого раствора селен выпадает в кристаллической форме, легко отфильтровывается на бумажные фильтры и не пептизирует при промывании. Процесс восстановления происходит быстро и не требует длительного выстаивания осадка для достижения полноты осаждения.

Теллур определению не мешает. Хотя он, как и селен, восстанавливается ионом иода в кислой среде до элементарного состояния, но выделяется теллур в столь мелкодисперсном состоянии, что в присутствии одновременно выделившегося иода дает коллоидный раствор.

<sup>1</sup> Н. А. Тананаев и В. И. Мурашова, Журнал аналитической химии, III, 1, 3 (1948).

<sup>2</sup> Г. Майер и В. Гарн, Цайтшрифт фюр аналитише Хеми, 53, 29—33 (1913); Н. С. Полуэктов, Микрохеми, 15, 32 (1934).

## Ход анализа

1 г стали растворяют при нагревании в разбавленной (1:4) серной кислоте. После растворения стружки нерастворившийся остаток, в котором находится весь селен и карбиды, отфильтровывают на бумажный фильтр и промывают несколько раз горячей водой. Фильтр с осадком в колбочке, где производилось растворение стали, растворяют при слабом нагревании в 10—15 мл концентрированной азотной кислоты или в 10 мл концентрированной соляной кислоты, к которой добавлены 3 капли концентрированной азотной кислоты.

После растворения остатка и разрыхления фильтра на мелкие волокна жидкость разбавляют водой до 150—200 мл, добавляют 3—4 г мочевины, кипятят в течение 2—3 мин. и после добавления 3 г нитристого калия еще нагревают в течение 15—20 мин. Затем жидкость охлаждают до 50—60°, после чего осадок отфильтровывают на бумажный фильтр («розовая лента») и хорошо промывают горячей разбавленной соляной кислотой. Фильтр с осадком в колбе, где производилось осаждение селена, обрабатывают при слабом нагревании 10 мл концентрированной соляной кислоты, к которым прибавлено три капли концентрированной азотной кислоты. После полного растворения осадка селена жидкость разбавляют водой до 150—200 мл, добавляют 5 г мочевины, кипятят в течение 3 мин., после чего охлаждают, добавляют титрованный раствор тиосульфата, избыток которого обратно оттитровывают иодом в присутствии крахмала.

Вычисление ведут по формуле:

$$C_{\text{Se}} = \frac{T(V - V_1 \cdot a)}{p} - 100,$$

Здесь:  $T$  — титр раствора тиосульфата, установленный по бихромату и пересчитанный на селен;  $V$  — общее количество израсходованного раствора тиосульфата;  $V_1$  — объем раствора иода, пошедшего на титрование избытка тиосульфата;  $a$  — отношение раствора иода и тиосульфата;  $p$  — навеска стали, г.

Точность разработанного метода устанавливалась анализом чистых растворов селена (табл. 1), затем

Таблица 1

Определение селена в чистых его растворах  
Взято 6,1 мг Se

| Найдено Se, мг | Разница | Найдено Se, мг | Разница |
|----------------|---------|----------------|---------|
| 6,1            | 0       | 5,9            | 0,2     |
| 6,1            | 0       | 6,0            | 0,1     |
| 5,9            | 0,2     | 6,1            | 0       |

путем сравнения результатов анализа, полученных рекомендуемым и ранее известными методами (табл. 2),

Таблица 2

Определение селена различными методами

| Марка стали | Содержание селена, %          |                                   |                       |
|-------------|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
|             | методом Тананаева и Мурашовой | объемно-аналитическим методом [5] | рекомендуемым методом |
| № 4         | 0,030; 0,029                  | 0,026; 0,028                      | 0,029;<br>0,029       |
| № 8         | 0,087; 0,086                  | 0,087; 0,087                      | 0,085;<br>0,086       |
| № 12        | 0,095; 0,094                  | 0,094; 0,097                      | 0,093;<br>0,096       |

а также добавлением к навеске стали перед ее растворением определенных количеств селена в виде селенистой кислоты (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительные результаты определения селена

| Марка стали | Содержание селена в стали, % | Должно быть селена после добавления, % | Найдено селена, % | Разница % |
|-------------|------------------------------|----------------------------------------|-------------------|-----------|
| 20a         | Нет                          | 0,029                                  | 0,028             | —0,001    |
| 20a         | »                            | 0,148                                  | 0,140             | —0,008    |
| 12          | 0,095                        | 0,126                                  | 0,118             | —0,006    |
| 12          | 0,095                        | 0,244                                  | 0,242             | —0,002    |
| 4685        | 0,081                        | 0,110                                  | 0,106             | —0,004    |
| 4685        | 0,081                        | 0,229                                  | 0,214             | —0,015    |

Следует отметить (см. табл. 2) тенденцию к некоторому хотя и весьма незначительному, занижению результатов, получаемых предложенным методом. Это, возможно, получалось потому, что селен добавлялся в виде раствора селенистой кислоты, из которого он должен был восстановиться до элементарного состояния сернокислой закисью железа, образующейся при растворении стали. Определение селена в стали рекомендуемым методом можно выполнить в течение 2—2,5 час., а серию анализов (10 проб) в течение рабочего дня (6—8 час.).

В присутствии в стали вольфрама определение селена производят также, только после растворения карбидов и селена в азотной кислоте отфильтровывают образующуюся при этом вольфрамовую кислоту. Пол-

нос ее окисление в данном случае не обязательно, так как селен хорошо растворим в азотной кислоте.

Рекомендуемая методика внедрена на одном из металлургических заводов Урала.

*Г. А. СОЛОДЯНКИНА*

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ТИТАНОМАГНЕТИТЕ

(Механобр, Уральский филиал)

Имеется ряд колориметрических методов определения фосфора, основанных на образовании окрашенных комплексов. Наиболее распространенным вариантом является метод, основанный на образовании ванадие-молибденового комплекса желто-зеленого цвета. Устойчивость окраски зависит от наличия свободной азотной кислоты, в среде которой производится колориметрирование. Устранение влияния органических веществ и перевод низших окислов фосфора в фосфат достигается прибавлением марганцевокислого калия, избыток которого восстанавливается сульфитом натрия. Наличие в пробе до десятых долей процента хрома влияния при колориметрии не оказывает.

Этот метод применен нами для колориметрического определения малых содержаний фосфора в титаномagnetитах. Метод является простым, сравнительно быстрым и по точности не уступает весовому.

### Ход анализа

0,2 г тонкоизмельченного материала помещают в платиновый тигель и перемешивают с 5 г соды, к которой добавлено около 1% селитры; сплавляют при температуре 1050—1100° в тигельной печи в течение 25 мин. Охлажденный плав выщелачивают 100 мл горячей воды и кипятят в течение 30 мин. до полного разложения комочков. Жидкость фильтруют через двойной фильтр в колбу или стакан емкостью 250 мл. Осадок и стакан обмывают несколько раз горячим 2%-ным раствором соды, к фильтрату прибавляют каплю метилоранжа и на холоду из бюретки нейтрализуют азотной кислотой (пл. 1, 2) до слабо кислой реакции, после чего дают в избыток 8—9 капель кислоты. Раствор, накрыв стеклом, нагревают почти до кипения. После выделения углекислоты стекло снимают и, не охлаждая раствора, окисляют органические вещества 15 кап-

лями 3%-ного раствора марганцевокислого калия. Избыток последнего восстанавливают 4—5 каплями свежеприготовленного 20%-ного раствора сульфита натрия, раствор выпаривают до половины того объема, до которого следует затем прибавить его после охлаждения. При тысячных и сотых долях процента содержания фосфора охлажденный раствор разбавляют в мерной колбе емкостью 50 мл, а при десятых долях — в колбе емкостью 100 мл. Одновременно с анализом образца ведут в тех же условиях и с теми же реактивами холостой опыт.

Для выполнения колориметрирования в колориметрическую трубку берут пипеткой из мерной колбы 10 мл раствора, из бюретки прибавляют 2 мл азотной кислоты (пл. 1, 2) и 5 капель 50%-ного раствора азотнокислого аммония. Затем все перемешивают, закрыв трубку стеклянной пробкой. После перемешивания приливают из бюретки 2 мл «реактивной жидкости»<sup>1</sup>. Второй раз перемешивают раствор и оставляют на 30—40 мин. Если интенсивность окраски окажется больше окраски последнего эталона стандартной шкалы, то пробу следует заготовить из меньшей аликвотной части раствора, например из 2 или 5 мл, разбавить до 10 мл водой и дальше прибавить в той же последовательности остальные реактивы. Подготовив указанным образом 14,2 мл испытуемого раствора, колориметрируют его по шкале стандартов. Приготовление шкалы стандартов приведено в табл. 1.

<sup>1</sup> Реактивная жидкость была приготовлена по методу, рекомендованному М. А. Поповым: 10 г молибденовокислого аммония растворяют в 100 мл воды, нагретой до 50—60°, к полученному раствору осторожно, при непрерывном перемешивании, добавляют 2 мл  $\text{HNO}_3$  (1,1) и, в случае необходимости, фильтруют; 0,3 г ванадиевокислого аммония растворяют в 50 мл воды, нагретой до 50—60°, охлаждают и прибавляют к раствору 50 мл азотной кислоты (1:3). Оба раствора смешивают и добавляют еще 16 мл азотной кислоты (1,4). Жидкость сохраняют в темной закрытой склянке.

Таблица 1

## Приготовление шкалы стандартов

(Количество  $\text{HNO}_3$ —2 мл; 50%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ —0,2 мл; реактивной жидкости—2 мл; общий объем 14,2 мл)

| № стандарта | Стандартный раствор фосфора, мл | Вода, мл | № стандарта | Стандартный раствор фосфора, мл | Вода, мл |
|-------------|---------------------------------|----------|-------------|---------------------------------|----------|
| 1           | 0                               | 10,0     | 17          | 1,5                             | 8,5      |
| 2           | 0,05                            | 9,95     | 18          | 1,6                             | 8,4      |
| 3           | 0,1                             | 9,9      | 19          | 1,7                             | 8,3      |
| 4           | 0,2                             | 9,8      | 20          | 1,8                             | 8,2      |
| 5           | 0,3                             | 9,7      | 21          | 1,9                             | 8,1      |
| 6           | 0,4                             | 9,6      | 22          | 2,0                             | 8,0      |
| 7           | 0,5                             | 9,5      | 23          | 2,1                             | 7,9      |
| 8           | 0,6                             | 9,4      | 24          | 2,2                             | 7,8      |
| 9           | 0,7                             | 9,3      | 25          | 2,3                             | 7,7      |
| 10          | 0,8                             | 9,2      | 26          | 2,4                             | 7,6      |
| 11          | 0,9                             | 9,1      | 27          | 2,5                             | 7,5      |
| 12          | 1,0                             | 9,0      | 28          | 2,6                             | 7,4      |
| 13          | 1,1                             | 8,9      | 29          | 2,7                             | 7,3      |
| 14          | 1,2                             | 8,8      | 30          | 2,8                             | 7,2      |
| 15          | 1,3                             | 8,7      | 31          | 2,9                             | 7,1      |
| 16          | 1,4                             | 8,6      | 32          | 3,0                             | 7,0      |

Стандартный раствор фосфора готовят, растворяя 1,548 г трифосфата натрия в стакане емкостью 250 мл в 100 мл холодной дистиллированной воды с 15 мл азотной кислоты (1,2), фильтруют в мерную литровую колбу, разбавляют до метки водой и хорошо взбалтывают. Из приготовленного раствора берут 100 мл в дру-

Таблица 2

## Сравнительные данные определения фосфора

| Анализируемый материал        | Содержание Р, % | Определено Р, % |                           |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
|                               |                 | весовым методом | колориметрическим методом |
| с. о. 25а                     |                 |                 |                           |
| титаномагнетитовая руда .     | 0,020           | 0,021           | 0,020                     |
| с. о. 154                     |                 |                 |                           |
| титаномагнетитовая руда . . . | 0,011           | 0,011           | 0,0108                    |
| Титаномагнетитовый концентрат |                 |                 |                           |
| № 1 . . . . .                 | —               | 0,0073          | 0,008                     |
| № 2 . . . . .                 | —               | 0,003           | 0,004                     |
| № 3 . . . . .                 | —               | 0,013           | 0,011                     |
| № 4 . . . . .                 | —               | 0,016           | 0,014                     |
| № 5 . . . . .                 | —               | 0,0074          | 0,008                     |

гую мерную литровую колбу и разбавляют до метки. Получается раствор, содержащий в 1 мл 0,0139 мг фосфора. Содержание фосфора рекомендуется проверить весовым методом.

Предлагаемый вариант колориметрического ванадиево-молибденового метода определения фосфора проверен на стандартных образцах титаномагнетитовой руды и продуктах обогащения титаномагнетитовых концентратов (табл. 2).

Р. С. ВОЛОДАРСКАЯ

## БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ В МАГНИЕВЫХ И МЕДНЫХ СПЛАВАХ

Определение церия осаднением его щавелевой кислотой<sup>1</sup> применимо только в отсутствии редких земель и тория. Иодатный метод определения церия<sup>2</sup> пригоден лишь при отсутствии тория и циркония; присутствие редких земель вызывает необходимость многократного пересаднения. Обычно в этом случае

<sup>1</sup> Р. Мур, Химический анализ редких химических металлов, 42 (1931).

<sup>2</sup> Ю. А. Чернихов и Т. А. Успенская, Заводская лаборатория, IX, 3 (1940).

церий определяют объемными методами, в частности методом Кнорре. Однако к сплавам, содержащим марганец, этот метод неприменим.

Трехвалентный церий может быть также оттитрован потенциометрически раствором  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  в присутствии двууглекислого калия при постоянном токе двуокиси углерода<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> И. Кольтгоф и И. Фурман, Потенциометрическое титрование, ОНТИ Химтеорет, 255 (1935).

Потенциометрический метод непригоден для определения церия в медных, а также магниевых сплавах, так как и медь и магний образуют углекислые соли, выпадающие в осадок и препятствующие титрованию. Мы проверили возможность определения церия окислением его феррицианидом калия в аммиачной среде. Опыты проводились на растворах, приготовленных из чистых солей  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{CeCl}_3$ , титр устанавливался осаждением церия в виде оксалата.

Так как окисление церия феррицианидом калия в аммиачной среде возможно только при большом избытке окислителя, то был применен следующий ход анализа: в смесь, состоящую из 15 мл титрованного раствора  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 50 мл раствора аммиака, вливалось точное количество раствора церия, жидкость тщательно перемешивалась и в присутствии выпавшего гидрата церия избыток  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  титровался потенциометрически раствором сернокислого кобальта. Двухвалентный кобальт в данных условиях наиболее подходящий восстановитель.

Полученные данные приведены в табл. 1, скачок потенциала получается четким (см. рисунок); титрование может быть закончено за 8—10 мин. Результаты титрования получаются совершенно одинаковыми как через 5 мин., так и через 60 мин. после добавления раствора церия к окислительной смеси.

Таблица 1

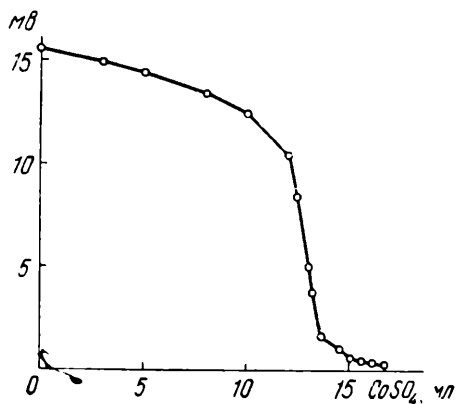
Результаты потенциометрического определения церия в аммиачной среде

| Взято<br>Ce, %                     | Получено<br>Ce, % | Взято<br>Ce, %          | Получено<br>Ce, % |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ |                   | Раствор $\text{CeCl}_3$ |                   |
| 0,48                               | 0,46              | 0,32                    | 0,32              |
| 0,96                               | 0,93              | 0,50                    | 0,50              |
| 1,84                               | 1,80              | 1,0                     | 0,98              |
| 4,58                               | 4,60              | 2,00                    | 3,07              |
| 9,16                               | 9,18              | 3,00                    | 2,06              |
|                                    |                   | 4,00                    | 4,14              |
|                                    |                   | 8,00                    | 8,20              |

Опыты по определению церия в смесях, а также медных и магниевых сплавах показали, что и в дан-

ном случае титрование идет быстро и скачок потенциала получается столь же четким.

Из элементов, встречающихся в медных и магниевых сплавах, при рекомендуемом ходе анализа мешают  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+2}$ . Влияние железа



Титрование избытка феррицианида раствором сернокислого кобальта

и хрома легко устранить, окислив эти элементы до высшей их валентности. Железо окисляют несколькими каплями азотной кислоты, а хром персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра.

Двухвалентный марганец окисляется железосинеродистым калием в аммиачной среде различно; в присутствии лимонной кислоты или ее солей марганец окисляется до трехвалентного, образуя растворимое комплексное соединение. Титрование избытка  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  при данных условиях идет нормально. В случае отсутствия лимонной кислоты марганец, окисляясь, выпадает в осадок, который препятствует титрованию. Таким образом, при определении церия в присутствии марганца следует вводить лимонную кислоту. При этом получают сумму церия и марганца. Последний определяют персульфатным методом из отдельной навески, а количество церия вычисляют по разности.

#### Ход анализа

1 г сплава при содержании в нем церия от 0,5 до 5% растворяют в 25 мл азотной кислоты (1:1), нагревают до полного растворения и удаляют окислы азота, охлажденный раствор вливают в

смесь, состоящую из 60 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 25 мл раствора  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

При анализе магниевого сплава после растворения навески в азотной кислоте прибавляют 15,0 мл хлористого аммония. Если в анализируемом сплаве содержится марганец, то к окислительной смеси добавляют еще 30 мл 25%-ного раствора лимоннокислого аммония, который следует вводить до вливания раствора сплава, иначе выпадает осадок марганца и титрование идет ненормально. Избыток  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  титруют потенциметрически раствором сернокислого кобальта (8 г  $\text{CoSO}_4$  на литр воды) до скачка потенциала.

Чтобы произвести расчет, необходимо установить соотношение растворов  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{CoSO}_4$ .

Для этого раствором сернокислого кобальта титруют 25 мл феррицианида в присутствии 50 мл раствора аммиака. Содержание церия рассчитывают по формуле:

$$\% \text{ Ce} = \frac{(a - b \cdot \kappa) T \cdot 100}{F \sigma}$$

Здесь  $a$  и  $b$  — расход растворов  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{CoSO}_4$ ;  $\kappa$  — соотношение объемов растворов  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{CoSO}_4$ ;  $T$  — титр  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  по церию;  $\sigma$  — навеска.

Если в анализируемом растворе присутствует марганец, расчет ведут по формуле

$$\% \text{ Ce} = \frac{[(a - b \cdot \kappa) - z] F \cdot 100}{\sigma}$$

где  $z$  — расход раствора  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  на окисление марганца.

Для определения церия в мишметалле 1,0 г его растворяют при нагревании в

4 Навеску соли в 9,42 г, высушенную при 100°, растворяют в мерной литровой колбе в небольшом количестве воды и доводят водой до метки; титр такого раствора по церию равен 0,004, по марганцу — 0,001568.

Таблица 2

Результаты потенциметрического определения церия в магниевых и медных сплавах и мишметалле

| Материал                               | Взято<br>Ce, % | Получено<br>Ce, % |
|----------------------------------------|----------------|-------------------|
| Mg + Ce ( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> | 0,32           | 0,32              |
|                                        | 1,92           | 1,96              |
|                                        | 2,88           | 2,94              |
| Mg + $\text{CeCl}_3$                   | 0,29           | 0,30              |
|                                        | 1,16           | 1,18              |
|                                        | 6,16           | 6,10              |
|                                        | 9,40           | 9,36              |
| Cu + Ce ( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub> | 0,24           | 0,26              |
|                                        | 0,96           | 1,00              |
|                                        | 4,58           | 4,60              |
|                                        | 9,16           | 9,12              |
| Cu — Ce                                | —              | 0,26              |
|                                        | —              | 1,47              |
| Mg — Ce                                | —              | 0,28              |
|                                        | —              | 1,11              |
|                                        | —              | 4,70              |
| МЛ4 + Ce . . . . .                     | 2,0            | 2,00              |
| МА1 + Ce . . . . .                     | 2,0            | 1,98              |
| Cu — Cr + Ce . . . . .                 | 2,20           | 2,17              |
| Мишметалл 1 . . . . .                  | —              | 46,50             |
| » 2 . . . . .                          | —              | 47,80             |
| » 3 . . . . .                          | —              | 45,90             |

20 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и 2 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1), раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют до метки и в 10 мл полученного раствора ведут определение церия, как обычно.

Результаты определения церия в сплавах приведены в табл. 2.

И. Л. ЛИПЛАВК и Т. И. ГОРНЫХ

## НЕПРЕРЫВНЫЙ И АВТОМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБРАТНОМ КОКСОВОМ ГАЗЕ

(Восточный научно-исследовательский углехимический институт)

Содержание бензольных углеводородов в коксовом газе в настоящее время определяют из средней пробы газа, отбираемой за 5—6 час. Такой метод контроля не дает возможности активно следить за протеканием

производственного процесса, так как результаты определения отстают почти на целую смену.

Как известно, состав коксового газа изменяется не только по содержанию бензольных углеводородов,

но в известной мере и остальных компонентов, т. е. водорода, метана, уголекислоты и т. п. Поэтому при разработке метода определения бензольных углеводородов необходимо основываться на дифференциальной схеме; рациональным должен явиться метод, базирующийся на разности в свойствах обратного газа, поступающего после бензольных скрубберов, и того же газа после возможно полного удаления бензольных углеводородов. В этом случае изменение свойств будет определяться только содержанием бензольных углеводородов, а точность их определения — разницей в свойствах коксового газа и паров бензольных углеводородов.

Предварительные расчеты показали, что удаление бензольных углеводородов из коксового газа должно существенно изменить его удельный вес; один грамм этих углеводородов в 1 м<sup>3</sup> коксового газа должен отвечать изменению удельного веса в одну тысячную, что подтверждается и опытными данными (табл. 1).

Таблица 1  
Удельный вес коксового газа при различном содержании бензольных углеводородов  
(определение проводилось эффузиометром с ртутным заполнением)

| Содержание бензольных углеводородов, г/м <sup>3</sup> | Удельный вес при 0° и 750 мм рт. ст. |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 0                                                     | 0,446                                |
| 1,34                                                  | 0,449                                |
| 2,09                                                  | 0,451                                |
| 2,87                                                  | 0,453                                |
| 3,19                                                  | 0,454                                |

Для проверки этого метода в производственных условиях, определения его чувствительности и проверки работы всей схемы в целом мы использовали аэродинамический газоанализатор [1, 2], имеющий две камеры, герметически отделенные одна от другой. При практическом применении этого аппарата для измерения содержания бензольных углеводородов по дифференциальной схеме пришлось изменить его конструкцию и схему его использования. Один из двух крыльчатых дисков верхней газовой камеры был убран,

чтобы обеспечить одинаковое разрежение в обеих камерах.

Было также изменено соотношение сил, действующих от крыльчатых дисков на измерительную систему, так как равновесное положение, отвечающее нулевому положению стрелки, зависит от абсолютной величины удельных весов измеряемых газов.

Чтобы гарантировать отсутствие подсосов, мы вынуждены были работать на положительном давлении коксового газа в обеих камерах. Это обстоятельство, хотя и осложняло несколько схему использования газоанализатора, но зато создавало гарантию, что показания прибора будут зависеть только от удельного веса коксового газа и бензольных углеводородов.

Собранный нами аппарат состоял из трех основных частей: регулятора давления, сосудов с соответствующими поглотителями, реометра и газоанализатора. В качестве регулятора давления был выбран прибор, обычно применяемый в калориметрах Юнкера для регулирования скорости газового потока. Поглотители, используемые для очистки обратного коксового газа от примесей нафталина, сероводорода и влаги, были такими, как и при обычном определении бензольных углеводородов в обратном газе: гранулированный хлористый кальций для поглощения влаги, насыщенный на холоду раствор пикриновой кислоты для поглощения нафталина и 20%-ный раствор щелочи для поглощения сероводорода.

На рис. 1 показана полная схема собранного нами аппарата. Коксовый газ, пройдя регулятор давления 1 и склянки 2 с пикриновой кислотой и щелочью, разделяется на два потока. Один поток газа проходит только через трубку с хлористым кальцием 3 и попадает в нижнюю камеру газоанализатора, а другой дополнительно проходит через патрон 4 с активированным углем и, освободившись от бензольных углеводородов, проходит реометр 5, хлоркальциевую трубку 6 и попадает в верхнюю камеру газоанализа-





газоанализатора будет равно времени определения бензольных углеводородов методом, применяемым в настоящее время, то количество бензольных углеводородов в газе, т. е. концентрация их, должно быть про-

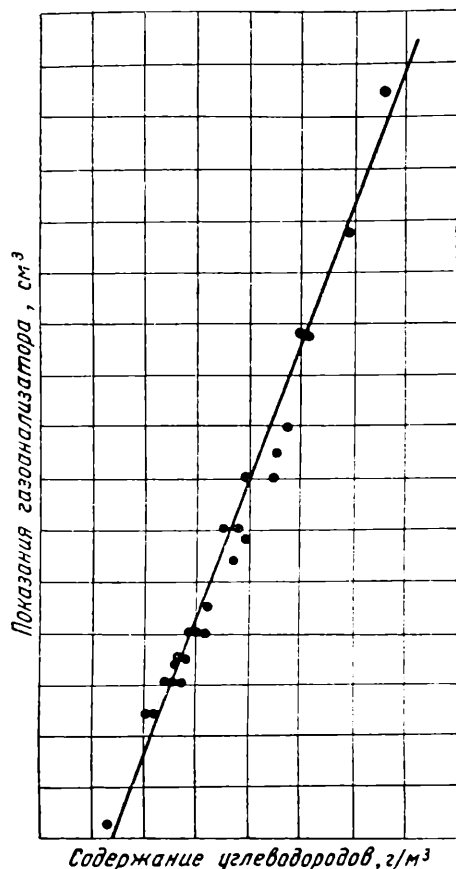


Рис. 2. Зависимость между содержанием бензольных углеводородов в газе и показаниями газоанализатора

порционально площади, ограниченной кривой, полученной за это время на газоанализаторе. Это дает возможность сразу судить о пригодности газоанализатора для рекомендуемой цели и в то же время отградуировать шкалу газоанализатора в любых единицах концентрации. Точность градуировки при этом будет в значительной степени зависеть от точности того метода, по которому она выполняется.

Опробование аппарата в лаборатории Нижне-Тагильского завода дало основание ввести его в опытную эксплуатацию.

Если показания газоанализатора и соответствующие им результаты

лабораторных анализов изобразить графически (рис. 2), нанеся на ось абсцисс результаты лабораторных анализов в  $г/м^3$ , а по оси ординат отложить площади, полученные в результате планиметрирования кривой, автоматически записанной газоанализатором, то получается прямая линия.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что аппарат относительно правильно указывал и фиксировал содержание бензольных углеводородов в обратном газе. Точность определения содержания этих углеводородов газоанализатором может быть рассчитана по прямой; максимальное отклонение составляет  $\pm 0,15-0,2 г/м^3$ . Такая точность достаточна для автоматически работающего аппарата. Следует также сказать, что используемый нами газоанализатор давал значительно большую точность определения бензольных углеводородов в коксовом газе, чем при определении  $CO_2$  в дымовых газах.

Очевидно, что для данной задачи создается более выгодное соотношение удельных весов. Для газоанализаторов, измерительная система которых основана на аэродинамической связи, это соотношение является решающим условием точности работы аппарата, так как отклонение стрелки является функцией только отношения плотностей [5, 6]  $d_1/d_2$  или, вернее, разности между этими соотношениями.

В табл. 2 приводятся расчетные данные по удельным весам и разности их отношений для сопоставленных газов ( $d$  и  $d_1$  — удельные веса смесей  $CO_2$  с воздухом и бензольных углеводородов с коксовым газом,  $d_2$  — удельный вес воздуха, а во втором случае, — удельный вес коксового газа).

Как видно из таблицы, разность отношений при определении бензольных углеводородов почти в три раза больше, чем при определении  $CO_2$ , следовательно, и точность работы газоанализатора в нашем случае должна быть также в три раза большей.

Таблица 2

Расчетные данные по удельным весам и разности их отношений для углекислоты и бензольных углеводородов

| Смесь газов                             | Концентрация газов $г/м^3$ | Концентрация в % (вес.) | Концентрация в % (объемн.) | Удельный вес газа $d$ $кг/м^3$ | $\frac{d_1}{d_2}$ | $\frac{d_1}{d_2} - \frac{d_1'}{d_2'}$ |
|-----------------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| Углекислота в воздухе                   | 1                          | 0,077                   | 0,051                      | 1,294                          | 1,00077           | —                                     |
|                                         | 2                          | 0,154                   | 0,102                      | 1,295                          | 1,00154           | 0,00073                               |
|                                         | 3                          | 0,231                   | 0,153                      | 1,296                          | 1,00232           | 0,00078                               |
|                                         | 4                          | 0,308                   | 0,204                      | 1,297                          | 1,00309           | 0,00077                               |
|                                         | 5                          | 0,385                   | 0,255                      | 1,298                          | 1,00386           | 0,00077                               |
| Бензольные углеводороды в коксовом газе | 1                          | 0,22                    | 0,02307                    | 0,451                          | 1,0022            | 0,0022                                |
|                                         | 2                          | 0,44                    | 0,04661                    | 0,452                          | 1,0044            | 0,0022                                |
|                                         | 3                          | 0,66                    | 0,06921                    | 0,453                          | 1,0066            | 0,0022                                |
|                                         | 4                          | 0,88                    | 0,09228                    | 0,454                          | 1,0088            | 0,0022                                |
|                                         | 5                          | 1,10                    | 0,11535                    | 0,455                          | 1,0111            | 0,0022                                |

Такая относительно большая точность определения объясняется еще и тем, что поглотитель бензольных

углеводородов. менение удельного веса только лишь за счет содержания бензольных углеводородов.

Таблица 3

Состав коксового газа до и после патрона с углем, %

| Компонент                     | До поглощения | После поглощения | Разность | До поглощения | После поглощения | Разность | До поглощения | После поглощения | Разность |
|-------------------------------|---------------|------------------|----------|---------------|------------------|----------|---------------|------------------|----------|
| CO <sub>2</sub>               | 0,81          | 0,79             | 0,02     | 1,14          | 1,15             | 0,01     | 0,83          | 0,80             | 0,03     |
| C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> | 2,95          | 2,90             | 0,05     | 2,80          | 2,77             | 0,03     | 2,01          | 1,93             | 0,08     |
| CO                            | 4,87          | 4,85             | 0,02     | 6,57          | 6,53             | 0,04     | 6,90          | 6,88             | 0,02     |
| CH <sub>4</sub>               | 28,69         | 28,66            | 0,03     | 26,63         | 26,59            | 0,04     | 27,46         | 27,40            | 0,06     |
| H <sub>2</sub>                | 60,40         | 60,40            | 0,00     | 59,22         | 59,21            | 0,01     | 59,12         | 56,13            | 0,01     |
| O <sub>2</sub>                | 0,19          | 0,18             | 0,01     | 0,43          | 0,39             | 0,04     | 0,53          | 0,52             | 0,01     |
| N <sub>2</sub>                | 2,09          | 2,42             |          | 3,21          | 3,36             |          | 3,15          | 3,34             |          |

углеводородов — активированный уголь не оказывает какого-либо влияния на состав очищенного коксового газа. Благодаря этому соблюдается строгое выполнение дифференциальной схемы работы аппарата.

В табл. 3 приведены анализы коксового газа, отобранного одновременно до и после патрона с углем, установленного при газоанализаторе.

Как видно из таблицы, состав очищенного коксового газа после угольного патрона изменяется очень незначительно и это изменение не может иметь какого-либо влияния на величину удельного веса газа. Следовательно, прибор реагирует на из-

## Выводы

1. Разработан метод непрерывного определения бензольных углеводородов в обратном коксовом газе с точностью  $\pm 0,15-0,2$  г/м<sup>3</sup>. Метод основан на дифференциальном способе непрерывного и автоматического замера разности удельных весов между обратным коксовым газом и тем же газом, но лишенным бензольных углеводородов.

2. Разработана установка, состоящая из трех основных частей: плотномера любого типа, работающего по дифференциальной схеме; регулятора давления до 300 мм вод. ст., работающего с точностью  $\pm 2-3$  мм вод. ст.; поглотительных сосудов.

применяемых при обычных лабораторных анализах на бензолные углеводороды.

3. При наличии плотномера вся установка может быть смонтирована силами заводской лаборатории.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Мовшович, Газоанализаторы, ГОНТИ, стр. 28. (1930).
2. Б. Л. Темкин и В. Л. Шеренцев, Контроль работы котельных установок, ОНТИ стр. 136 (1934).
3. В. Кустов и З. Миркин, Кокс и химия, № 11—12 (1940).
4. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники стр. 207 (1932).
5. Справочник физических, химических и технологических величин, изд. «Советская энциклопедия», т. 3, стр. 404
6. Гмелин, Гросс, Зауер и Крэнерт, Физико-химический анализ в промышленности, ГОНТИ, стр. 51 (1936).

*Н. И. ЛУЛОВА и Е. И. ЗЕМСКОВА*

### АНАЛИЗ ГАЗА ПО МЕТОДУ ФРАКЦИОННОЙ КОНДЕНСАЦИИ В ВАКУУМЕ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного жидкого топлива и газа)

Для точного определения состава углеводородной части газов, получающихся в результате переработки твердого и жидкого топлива, в настоящее время распространены три метода, основанные на различии физических свойств газообразных предельных углеводородов: дистилляция при атмосферном давлении, дистилляция под вакуумом и фракционная конденсация в вакууме.

Наибольшее практическое применение нашел метод низкотемпературной дистилляции при атмосферном давлении, основанный на различных температурах кипения газообразных парафиновых углеводородов от  $C_1$  до  $C_5$  и различных упругостях их паров при низких температурах.

Метод низкотемпературной вакуумной дистилляции не нашел широкого распространения из-за своей сложности.

Наиболее перспективным является третий из перечисленных методов — фракционная конденсация в вакууме. Однако описанные в литературе конструкции приборов для этого метода не получили широкого распространения в практике газового

анализа вследствие громоздкости конструкции и недостаточной точности получаемых результатов.

В связи с изложенным ВНИГИ поставил своей задачей провести детальную проверку фракционной конденсации в вакууме, выяснить наиболее рациональную конструкцию прибора и разработать оптимальный режим его работы.

Аппарат для фракционной конденсации (рис. 1) состоит из пипетки 1, в которой находится газ для анализа, барометрического манометра 2, конденсационного сосуда 3 (для удаления влаги из газа), манометра, четырех конденсационных сосудов 5, газовых термометров 6, измерительной колбы 7, вакуумной линии 8, ртутного насоса 9, измерительной бюретки 10, уравнительной склянки 11 и сосуда 12, заполненного силикагелем для получения высокого вакуума в системе. Прибор может быть собран на шаровых шлифах или спаях.

Перед сборкой производят градуировку прибора по барометрическому манометру колбы для измерения фракций. Для этого колбу предва-

рительно эвакуируют и затем заполняют воздухом; измеряют объем воздуха и после перевода его в колбу отмечают нарастание давления по манометру. После многократных

ру 2, объем пипетки должен быть известен заранее.

Анализ проводят в два приема: сначала весь газ конденсируют в сосуд 5, затем проводят фракцион-

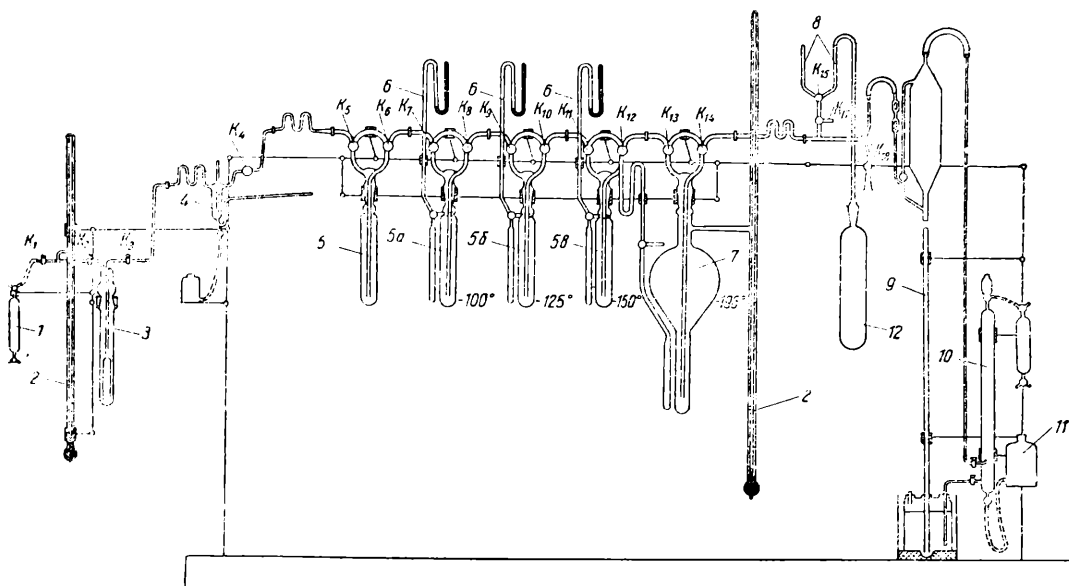


Рис. 1. Схема аппарата для фракционной конденсации в вакууме

замеров определяют коэффициент колбы, т. е. ее объем, соответствующий нарастанию давления на 1 мм рт. ст. по манометру. В дальнейшем объемы всех выделенных фракций определяют измерением давления по манометру и умножением полученного числа на коэффициент колбы. Перед началом анализа эвакуируют весь прибор с помощью масляного вакуумного насоса, дающего остаточное давление 1—2 мм рт. ст. Высокий вакуум достигается подключением системы к сосуду с силикагелем, погруженному в жидкий азот<sup>1</sup>. При этом весь оставшийся в системе воздух адсорбируется и достигается глубокий вакуум (остаточное давление  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  мм рт. ст.). Конденсационный сосуд 3 погружают в охлаждающую ванну с температурой  $-40^{\circ}$ . Температуру ванны измеряют низкотемпературным пентановым термометром. Газ для анализа берут из пипетки 1; количество его определяют, измеряя давление по маномет-

ную конденсацию. Для этого сосуды 5, 5а, 5б, 5в погружают в сосуды, наполненные жидким азотом. Исследуемый газ предварительно освобождают от  $\text{CO}_2$  и подают в аппарат очень медленно; благодаря наличию вакуума в системе газ поступает через открытые краны  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$  в сосуд 5, в котором и конденсируется. Остаток газа конденсируется в одном из следующих сосудов 5а, 5б или 5в.

Таким образом исключается возможность проскока газа. Во время конденсации необходимо следить за давлением неконденсирующегося газа. Если уровень ртути в манометре 4 показывает нарастание давления, газ откачивают ртутным насосом 9 в бюретку 10. Здесь газ замеряют и переводят в пипетку, откуда он поступает на общий анализ в аппарат ВТИ. Метан определяют сжиганием.

По окончании конденсации проводят вакуумное фракционирование. Краны  $K_5$  и  $K_{14}$  закрывают, с сосудов 5а, 5б и 5в снимают сосуды с жид-

<sup>1</sup> Вместо силикагеля можно применять также активированный уголь.

ким азотом, и весь газ снова конденсируют в сосуде 5.

Для проведения вакуумного фракционирования все конденсационные сосуда, в том числе измерительную колбу, погружают в охлаждающие ванны. Температуры ванн должны быть подобраны для последовательной конденсации каждого углеводорода. В первой из них 5а должен конденсироваться высший в смеси углеводород пентан; остальные углеводороды, имея при этом еще высокую упругость пара, проходят дальше и конденсируются каждый в одном из следующих сосудов, опущенных в ванны с температурами, при которых осуществляется конденсация данного углеводорода.

Этан конденсируют в измерительной колбе 7, погружая ее в сосуд Дюара, наполненный жидким азотом (температура его  $-196^\circ$ ). Для конденсации пропана сосуд 5в погружают в охлаждающую ванну с температурой  $-150^\circ$ , при которой упругость паров пропана равна 0,1 мм рт. ст. Бутан и изобутан конденсируют в сосуде 5б, погружая его в охлаждающую ванну с температурой  $-125^\circ$ . Выделение изобутана в присутствии бутана по методу фракционной конденсации в вакууме практически невозможно, так как при температуре конденсации бутана ( $-125^\circ$ ) происходит конденсация также и паров изобутана. Их можно отделить, лишь пользуясь специальной аппаратурой, позволяющей измерять разность упругости паров при  $-25^\circ$ . С повышением температуры упругость паров бутана и изобутана начинает все более заметно различаться. При  $-25^\circ$  упругость паров изобутана 440,5 мм рт. ст., а нормального бутана 272,5 мм рт. ст.

После того как в охлаждающих ваннах установятся необходимые температуры, сосуд 5 очень медленно извлекают из сосуда с жидким азотом и открывают краны  $K_6$ ,  $K_7$ ,  $K_8$ ,  $K_9$ ,  $K_{10}$ ,  $K_{11}$ ,  $K_{12}$  и  $K_{13}$ . При этом сконденсированный газ переходит в газообразное состояние и вновь конденсируется по фракциям в соответствующих сосудах. При этом нужно непрерывно следить за пока-

заниями манометра измерительной колбы и в случае нарастания давления производить откачку газа ртутным насосом. Нарастание давления можно объяснить быстрым испарением той части метана, которая была увлечена при конденсации. Откаченный метан замеряют и присоединяют к основной части неконденсирующегося газа. Время конденсации обычно составляет от 30 мин. до часа в зависимости от первоначального количества конденсата. После того как весь конденсат в сосуде 5 перешел в газообразное состояние и стенки сосуда приняли комнатную температуру, необходимо выждать еще 15 мин., чтобы газ окончательно распределился по фракциям.

Основным условием чистого фракционирования является точное выдерживание температур охлаждающих ванн. Для этого в аппарате имеется специальная система автоматического регулирования подачи жидкого азота для охлаждения. Перед каждой ванной ставится термос с жидким азотом, к сифону которого подведен сжатый воздух, периодически подающий нужное количество жидкого азота.

Сжатый воздух проходит через специальные клапаны (рис. 2), представляющие собой стеклянные трубки, в нижних концах которых на резиновых пробках неподвижно укреплены стеклянные трубки 1 меньшего диаметра с оттянутыми концами. В верхнюю часть клапана свободно вставляется небольшая стеклянная трубка, оправленная в металлическую муфту-сердечник 2 и закрытая внизу пробкой 3. Между муфтой и пробкой в стекле имеются два отверстия для прохождения сжатого воздуха.

Система автоматического регулирования состоит из газовых термометров (терморегуляторов) при каждом конденсационном сосуде и магнитных катушек-соленоидов с описанными выше клапанами.

Терморегулятор, или газовый термометр (рис. 3), состоит из двух частей: контактного манометра 1 и резервуара 2, заполненного чистым газом, имеющим постоянную упругость пара при данной температуре. Контактный манометр представляет собой U-образную трубку, заполненную ртутью. Ртутью должно быть столько, чтобы разность ее уровней в двух коленях соответствовала упругости пара газа, заполняющего резервуар при данной температуре. Например, для охлаждающей ванны с температурой  $-150^\circ$

применяют газовый термометр, наполненный этиленом. Количество ртути, необходимое в данном случае для контактного

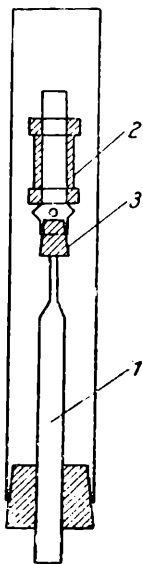


Рис. 2. Клапаны, регулирующие доступ сжатого воздуха (клапан закрыт)

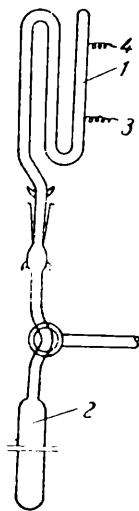


Рис. 3. Газовый термометр

манометра, отмеряют так, чтобы ток включался при 15 мм рт. ст., так как этой величине отвечает упругость пара  $C_2H_4$  при  $-150^\circ$ . Для охлаждающей ванны с температурой  $-125^\circ$  резервуар терморегулятора наполняют ацетиленом. Ток включают при 17 мм рт. ст. (упругость пара ацетилена при  $-125^\circ$ ). Для ванны с температурой  $-100^\circ$  применяют газовый термометр, наполненный пропиленом, и ток включают при 32 мм рт. ст.

Одно колено U-образной трубки терморегулятора снабжено ртутными контактами. Нижний конец контакта 3 служит для подвода тока и постоянно погружен в ртуть. Верхний конец 4 — рабочий, с помощью его производится замыкание и размыкание цепи магнитной катушки соленоида.

При повышении температуры охлаждающей ванны повысится и упругость пара, заполняющего резервуар, а вместе с этим и уровень ртути в контактном манометре. Когда уровень ртути поднимется до верхнего контакта, цепь соленоида замкнется. Последний вытягивает при этом сердечник и освобождает трубку клапана, по которой поступает сжатый воздух, вытесняющий жидкий азот через открытый клапан из термоса в охлаждающие ванны.

Охлаждение идет до тех пор, пока температура снова не достигнет заданной, уровень ртути в U-образной трубке ло-

низится, ртутный контакт перестанет действовать и цепь соленоида разомкнется. При этом сердечник снова опускается, отверстие трубки, подающей воздух, закрывается и доступ жидкого азота в охлаждающую ванну прекращается.

При помощи описанного устройства можно в течение всего времени фракционирования поддерживать в ваннах нужные температуры.

Можно измерять температуру в охлаждающих ваннах и с помощью точно выверенных пентановых термометров. В этом случае азот подливают в ванны сифоном.

Получение низких температур путем смешения газаolina, жидкого пентана или этилового спирта с жидким азотом недостаточно удобно вследствие трудоемкости приготовления смеси и опасности в пожарном отношении. Поэтому для поддержания нужных температур в конденсационных сосудах применяются еще охлаждающие блоки (рис. 4), представляющие собой сплошной алюминиевый цилиндр 1 диаметром 60—65 мм, в центре которого просверлен канал диаметром, соответствующим диаметру конденсационного сосуда, чтобы последний более или менее плотно входил в этот канал. Параллельно этому каналу просверливают другой узкий канал 2 для помещения пентанового термометра или термодпары. К алюминиевому цилиндру прикрепляют на нарезке трубку 3 из эбонитовой пластинки: внутренний диаметр трубки равен диаметру канала. Блок ставят в сосуд с жидким азотом, помещенный в специальный стакан из оцинкованного железа. К эбонитовой трубке блока прикрепляют на эбонитовых пластинках 4 латунную крышку 5 с отверстиями. Алюминиевый цилиндр изготовляют такой длины, чтобы между его дном и дном охлаждающего сосуда оставалось расстояние в 2—3 см.

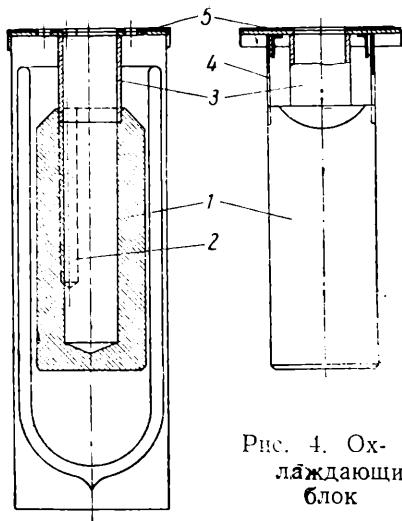


Рис. 4. Охлаждающий блок

Конденсационный сосуд, помещающийся в отверстие блока, охлаждают до нужной температуры жидким азотом, который

наливают при помощи сифона через отверстие в крышке. На дне охлаждающего сосуда скапливается небольшое количество жидкого азота. Благодаря большой теплоемкости и теплопроводности алюминиевого блока испарение азота позволяет поддерживать постоянную температуру по всей длине конденсационного сосуда в течение определенного времени. В дальнейшем постоянную температуру поддерживают, подливая периодически небольшие количества жидкого азота.

По окончании фракционирования каждую фракцию переводят для замера в измерительную колбу (см. рис. 1), затем через кран  $K_{17}$  выводят из аппарата для определения удельного веса в специальную пипетку, которую предварительно эвакуируют. При чистом фракционировании удельный вес выделенного углеводорода не должен отличаться от теоретического. Учитывая, что каждая выделенная фракция может быть только бинарной смесью определенных углеводородов и зная ее удельный вес, легко вычислить содержание каждого компонента, пользуясь номограммой. Для определения удельного веса газа следует пользоваться очень точным прибором. Наиболее удобны для этой цели электромагнитные газовые весы, которые позволяют довольно точно определять удельные веса газов при их небольших объемах порядка 3—6 мл. Последнее особенно важно, так как за частую объем фракции, выделенной в процессе вакуумной конденсации, не превышает 5—10 мл.

Прибор нами испытывался при анализе многокомпонентных искусственных газовых смесей. Фракционирование было достаточно четким, смещения фракций не наблюдалось, полученные удельные веса фракций незначительно отличались от удельных весов чистых углеводородов. Расхождения между результатами определений отдельных компонентов и истинным их содержанием в смеси составляли  $\pm 0,5$ ,  $\pm 1,0\%$ , что вполне приемлемо при анализе многокомпонентной газовой смеси, содержащей углеводороды (табл. 1). В дальнейшем при проведении анализов по этому методу удалось добиться еще более четкого фракционирования. Удельные веса выделенных углеводородных фракций почти точно соответствовали удельным весам чистых углеводородов (табл. 2).

Значительно усложняет анализ газов по методу фракционной конденсации наличие в смеси непредельных углеводородов. В этом случае методика конденсации не меняется,

Таблица 1  
Результаты анализа многокомпонентных искусственных газовых смесей

| Состав смеси                   | Опыт I |            |          |            | Удельный вес фракции | Опыт II |            |       |            | Удельный вес фракции | Опыт III |       |            |          | Удельный вес фракции |    |            |
|--------------------------------|--------|------------|----------|------------|----------------------|---------|------------|-------|------------|----------------------|----------|-------|------------|----------|----------------------|----|------------|
|                                | взято  |            | получено |            |                      | взято   | объемные % | мл    | объемные % |                      | получено | мл    | объемные % | получено |                      | мл | объемные % |
|                                | мл     | объемные % | мл       | объемные % |                      |         |            |       |            |                      |          |       |            |          |                      |    |            |
|                                |        |            |          |            |                      |         |            |       |            |                      |          |       |            |          |                      |    |            |
| CH <sub>4</sub>                | 58,00  | 20,52      | 90,00    | 19,20      | —                    | 102,0   | 22,08      | 102,0 | 22,16      | —                    | 86,8     | 19,52 | 89,8       | 19,92    | —                    |    |            |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 62,35  | 13,05      | 56,00    | 11,94      | 1,077                | 65,2    | 14,12      | 63,7  | 13,84      | 1,065                | 46,9     | 10,55 | 47,5       | 10,53    | 1,051                |    |            |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 88,00  | 18,42      | 86,00    | 18,43      | 1,579                | 66,6    | 14,42      | 67,7  | 14,7       | 1,567                | 80,7     | 18,15 | 80,8       | 17,92    | 1,566                |    |            |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 61,85  | 12,95      | 64,80    | 13,71      | 1,996                | 51,2    | 11,08      | 49,7  | 10,80      | 2,000                | 56,4     | 12,68 | 56,0       | 12,42    | 1,986                |    |            |
| O <sub>2</sub>                 | 31,35  | 6,56       | 32,05    | 6,84       | —                    | 31,3    | 6,78       | 29,0  | 6,30       | —                    | 31,4     | 7,06  | 29,8       | 6,61     | —                    |    |            |
| N <sub>2</sub>                 | 136,10 | 28,50      | 140,10   | 29,88      | —                    | 155,6   | 31,52      | 148,0 | 33,20      | —                    | 142,5    | 32,04 | 147,0      | 32,60    | —                    |    |            |



Таблица 2

## Результаты анализа газовых смесей

| Состав                         | Образец 1                       |                      | Образец 2                       |                      | Образец 3                       |                      | Удельный вес чистых углеводородов |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
|                                | содержание фракций<br>объемн. % | удельный вес фракций | содержание фракций<br>объемн. % | удельный вес фракций | содержание фракций<br>объемн. % | удельный вес фракций |                                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 2,43                            | 1,049                | 2,89                            | 1,049                | 4,17                            | 1,042                | 1,049                             |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 1,84                            | 1,561                | 1,37                            | 1,557                | 2,31                            | 1,542                | 1,562                             |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | —                               | —                    | —                               | —                    | 1,33                            | 2,083                | 2,070                             |

изменяется лишь обработка фракций. Если при разделении смеси парафиновых углеводородов каждая фракция может быть только бинарной смесью соседних углеводородов, то при наличии непредельных каждая фракция может представлять собой смесь, состоящую из четырех компонентов: двух соседних парафиновых углеводородов и двух соседних непредельных углеводородов. Например, так называемая «пропановая» фракция, конденсирующаяся при температуре  $-150^{\circ}$ , может, кроме пропана и пропилена, содержать некоторое количество этана и этилена. То же относится и к другим фракциям. Обработка таких фракций начинается, как описано выше, замером ее общего количества и выведением из аппарата в специальную, предварительно эвакуированную пипетку. Анализ фракций проводится по сорбционному методу на определение количества непредельных угле-

водородов и кислорода. После поглощения непредельных углеводородов снова определяют удельный вес, пользуясь которым, находят по номограмме содержание парафиновых углеводородов в анализируемой фракции в объемных процентах. Удельный вес непредельной части фракции рассчитывают по формуле:

$$\gamma_2 = \frac{V\gamma - V_1\gamma_1}{V_2}.$$

Здесь  $V$  — общий объем всей фракции, мл;  $\gamma$  — удельный вес всей фракции;  $V_1$  и  $V_2$  — объемы предельной и непредельной частей фракции, мл;  $\gamma_1$  — удельный вес предельной части фракции.

Зная удельный вес непредельной части фракции, можно при помощи специальной номограммы рассчитать содержание в ней непредельных углеводородов в объемных процентах.

М. Т. БЕРКОВИЧ и Л. П. ГРИГОРОВА

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ АЗОТА

(Всесоюзный научно-исследовательский институт охраны труда)

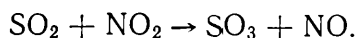
Известный из литературы метод определения  $\text{SO}_2$  в присутствии окислов азота основан на фиксации при помощи фотонепелометра максимума помутнения анализируемого раствора при титровании его раствором хлористого бария [1]. При малых концентрациях сернистого газа гро-

мозкость аппаратуры и ее большая чувствительность к малейшим сотрясениям и к пыли делает этот метод анализа мало пригодным для применения его в шахтных условиях.

Более удобен фуксин-формальдегидный метод определения сернистого газа, разработанный Т. Н. Коз-

ляевой [2], М. В. Алексеевой и Ц. А. Гольдиной [3].

При работе этим методом присутствие сероводорода не мешает определению сернистого газа. По имеющимся литературным данным [4, 5] окислы азота взаимодействуют с  $\text{SO}_2$  в отсутствие воды с образованием  $(\text{SO}_3)_2\text{N}_2\text{O}_3$ , а во влажном воздухе по реакции:



В связи с этим Т. Н. Козляева [2] указывает, что в случае эквимолекулярных отношений сернистого ангидрида и двуокиси азота  $\text{SO}_2$  обнаружить не удается.

Перед нами была поставлена задача разработать метод, исключая вредное влияние окислов азота. В качестве восстановителя окислов азота в фуксин-формальдегидный реактив был введен 2%-ный раствор сернокислой закиси железа, подкисленный 5-н. серной кислотой (2 мл на 100 мл жидкости).

Для проверки влияния сернокислой закиси железа на поглощение сернистого ангидрида фуксин-формальдегидным реактивом пробы  $\text{SO}_2$  отбирались в эвакуированные колбы с 10 мл реактива фуксин-формальдегида без сернокислой закиси железа и с 5 мл 2%-ного ее раствора; концентрация  $\text{SO}_2$  в отобранных пробах определялась фотоколориметрически.

Таблица 1

*Сравнительные данные по определению сернистого газа с добавкой сернокислой закиси железа и без нее*

| Количество $\text{SO}_2$ , мг/л |                               |
|---------------------------------|-------------------------------|
| без $\text{FeSO}_4$             | в присутствии $\text{FeSO}_4$ |
| 0,049                           | 0,045                         |
| 0,038                           | 0,037                         |
| 0,049                           | 0,052                         |

Опыты показали, что введение в поглотительный раствор сернокислой закиси железа не отражается на точности определения сернистого газа (табл. 1). После этого была провере-

на применимость предлагаемого метода. Постоянство концентрации сернистого газа и окислов азота достигалось путем барботажного пропускания воздуха через растворы.

Рабочая установка (см. рисунок) состояла из двух баллонов, содержащих на  $\frac{3}{4}$  своего объема разбавленные растворы сернистого ангидрида 1 и окислов азота 2, двух реометров 3 и круглодонной колбы 4.

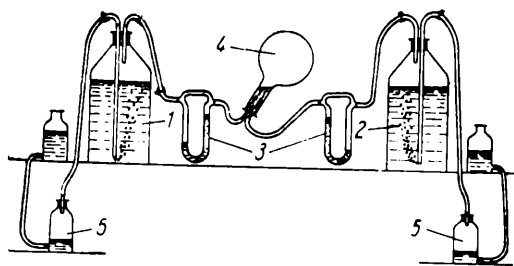


Схема установки для определения  $\text{SO}_2$  в присутствии окислов азота

Воздух барботировал через баллоны с помощью аспираторов 5. Концентрация окислов азота определялась

Таблица 2

*Определение  $\text{SO}_2$  в присутствии окислов азота*

| Отношение $\text{NO}_2/\text{SO}_2$ | Взвеш. $\text{SO}_2$ , мг/л | Определ. $\text{SO}_2$ , мг/л | Ошибка           |                  |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
|                                     |                             |                               | абсолютная, мг/л | относительная, % |
| 2,8                                 | 0,045                       | 0,038                         | -0,007           | -15,50           |
| 2,8                                 | 0,120                       | 0,110                         | -0,010           | -8,35            |
| 2,8                                 | 0,037                       | 0,031                         | -0,006           | -16,20           |
| 2,8                                 | 0,045                       | 0,043                         | -0,002           | -4,45            |
| 2,8                                 | 0,044                       | 0,047                         | +0,003           | +6,83            |
| 2,8                                 | 0,050                       | 0,045                         | -0,005           | -10,00           |
| 2,8                                 | 0,050                       | 0,051                         | +0,001           | +2,00            |
| 4,9                                 | 0,052                       | 0,053                         | +0,001           | +1,92            |
| 4,9                                 | 0,050                       | 0,041                         | -0,009           | -18,2            |
| 4,9                                 | 0,049                       | 0,055                         | +0,006           | +12,2            |
| 4,9                                 | 0,049                       | 0,044                         | -0,005           | -10,2            |
| 4,9                                 | 0,049                       | 0,038                         | -0,011           | -22,4            |

колбовым методом с реактивом Грисса. Концентрация испытуемого сернистого газа устанавливалась также колбовым методом с фуксин-формальдегидным реактивом в присут-

ствии сернокислой закиси железа и проверялась каждый раз после совместного отбора газов. Газ отбирался в круглодонную колбу емкостью 1160 мл, имеющую хорошо подогнанную пробку с двумя вставленными в нее стеклянными трубками. Перед опытом в колбу вливалось 10 мл фуксин-формальдегидного реактива и 5 мл 20%-ного раствора  $\text{FeSO}_4$ . После этого в колбе создавалось разрежение до остаточного давления 150 мм рт. ст. Газы пропускались со скоростью 72—90 мл/мин. Отобранная проба выдерживалась в течение 20 мин. и затем анализировалась. Опыты проводились при различном молекулярном отношении  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$ .

Полученные результаты (табл. 2) показали, что добавление в поглотительный раствор сернокислой закиси железа устраняет вредное влияние окислов азота на определение сернистого газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Е. Ошерович и Г. В. Рабовский, Заводская лаборатория, **XV**, 6 (1949).
2. Т. Н. Козляева, Журнал аналитической химии, **IV**, 2 (1949).
3. М. В. Алексеева и Ц. А. Гольдина, Заводская лаборатория, **XV**, 1 (1949).
4. Г. К. Боресков и В. В. Илларионов, Журнал физической химии, **XIV**, II (1940).
5. В. В. Илларионов, Журнал физической химии, **XV**, 10 (1941).

Н. Ш. САФИУЛИН

### МЕТОДИКА РАЦИОНАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ

(Константиновский химический завод имени И. В. Сталина)

Нами разработан метод анализа различных форм железа и серы и дана методика расчета рационального состава пиритных огарков.

Для определения закисного железа и сульфидной серы необходимо

закисной кислоте; 3 — поглотитель с дистиллированной водой. В колбе 2 обеих установок помещают навески огарка по 0,5 г. Растворение проб ведут в атмосфере углекислого газа или свободного от кислорода азота.

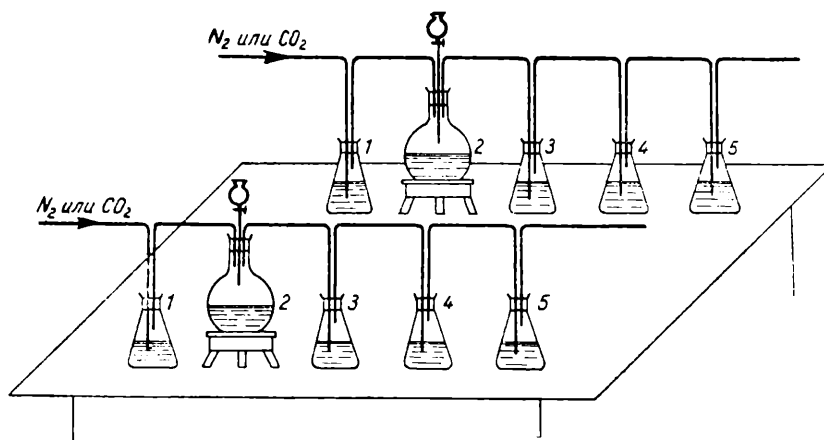


Схема установки

собрать два одинаковых аппарата, как это показано на рисунке.

Здесь 1, 4 и 5 — поглотители с 50%-ным раствором уксуснокислого цинка; 2 — колба с капельной воронкой для растворения огарка в соля-

ной кислоте; 3 — поглотитель с дистиллированной водой. В колбе 2 обеих установок помещают навески огарка по 0,5 г. Растворение проб ведут в атмосфере углекислого газа или свободного от кислорода азота.

обеих колбах кипятят до тех пор, пока объемы растворов не уменьшатся до 20—25 мл.

Полученные растворы после их охлаждения титруют 0,1-н. раствором перманганата, определяя в первом содержание закисного железа, а во втором — общее его количество. Сероводород, образующийся при растворении в соляной кислоте  $\text{FeS}$ , содержащегося в огарке, улавливают раствором уксуснокислого цинка в поглотителях 4 и 5.

Полученные осадки  $\text{ZnS}$  из каждого аппарата переводят в отдельные колбы, добавляют в них избыток 0,1-н. раствора иода и 5 мл разбавленной (1 : 2) соляной кислоты.

Содержимое колб взбалтывают и избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата в присутствии крахмала; таким образом определяют количество сульфидной серы.

При разложении навески пробы в первом аппарате возможно частичное восстановление железа сероводородом с образованием элементарной серы, что может повлечь за собой повышение результатов по  $\text{FeO}$ .

Так как закисное железо, образующееся в результате восстановления сероводородом, не должно войти в расчет, то вводят поправку следующим образом: по разности меж-

ду количеством сульфидной серы, выделившейся в первом и втором аппаратах, определяют ее количество, эквивалентное восстановленному железу, а следовательно, и количество последнего.

Пользуясь данными определения закисного железа и сульфидной серы, рассчитывают состав огарка по формулам:

$$\text{FeS} = 2,742 \text{ S}_2;$$

$$\text{FeO} = [\text{Fe}^{+2} - (\text{FeS} - \text{S}_2)] \cdot 1,286\%;$$

$$\text{FeS}_2 = [\text{S}_{\text{общ}} - (\text{S}_{\text{сульфат}} + \text{S}_2)] \cdot 1,875\%;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = [\text{Fe}_{\text{общ}} - (0,637 \text{ FeS} + 0,78 \text{ FeO})] \cdot 1,43\%.$$

Здесь  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — общее количество железа, найденное путем титрования перманганатом при растворении пробы в присутствии  $\text{SnCl}_2$  во втором аппарате.

Содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вычисляют, исходя из предположения, что содержащиеся в пробе эквивалентные количества  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  полностью связаны в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Если в пробе наряду с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  присутствует свободная  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3,225 \cdot \text{FeO}^0/\text{о}$ . Свободная  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} - (\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO})$ . Если присутствует свободная  $\text{FeO}$ , то  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 1,45 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\%$ , а свободная  $\text{FeO} = \text{FeO}_{\text{общ}} - (\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3)$ .

М. Я. ФИНКЕЛЬ

## ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Украинский углехимический институт)

Для определения степени очистки бензольных углеводородов взамен применяемой визуальной методики по шкале мы применили фотоколориметр Украинского центрального института гигиены труда и профзаболеваний.

Если в кассету фотоколориметра поместить кювету, наполненную дистиллированной водой, и установить при помощи шунта стрелку гальванометра на сотое деление шкалы, то все растворы исследуемых веществ, поглощающие свет больше, чем дистиллированная вода, будут отклонять стрелку гальванометра до деления 100—С, где С — число делений, соответствующее уменьшению фототока фотоэлемента, вызванному поглощением света в исследуемом растворе.

Проведенные нами наблюдения показали,

что применяемая в лабораториях коксохимических заводов стандартная шкала для визуального определения степени очистки углеводородов дает следующие значения: А : 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0. В : 97; 91; 86; 83; 80; 77; 72; 63; 61.

(где А — деление стандартной заводской шкалы, В — соответствующее число делений прибора).

Полученный порядок цифр указывает на возможность применения фотоколориметра в лабораториях коксохимических заводов при пользовании стандартной шкалой для определения степени очистки бензольных углеводородов.

Для этого необходимо имеющуюся стандартную шкалу с помощью фотоколориметра выразить в делениях гальванометра, а затем окраску испытуемого продукта, также выраженную в делениях гальванометра, перевести на цифры стандартной шкалы.

## А. Х. БАТАЛИН

## РАБОТЫ М. В. ЛОМОНОСОВА В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Вопрос об исследованиях М. В. Ломоносова в области аналитической химии мало изучен. В многочисленных работах, посвященных великому ученому, сравнительно детально освещены почти все стороны его многогранной деятельности, но ни в одной из них подробно не рассмотрены его работы по аналитической химии. Между тем, он придавал аналитической химии важное значение.

М. В. Ломоносов оказал большое влияние на развитие аналитической химии. Впервые, занимаясь практически химическим анализом, он развил и усовершенствовал многие из существовавших в то время методов; во-вторых, его величайшие открытия в области физики, химии, минералогии и металлургии послужили основой для научного обоснования основных положений аналитической химии и указали пути разработки совершенно новых методов.

Аналитическая химия первой половины XVIII в. которая, несмотря на ряд важных открытий, еще окончательно не оформилась в самостоятельную отрасль и носила преимущественно качественный характер, на основе открытий М. В. Ломоносова и других ученых начинает во второй половине XVIII в. приобретать характер самостоятельной отрасли химической науки.

## I

М. В. Ломоносов изучение аналитической химии начал в 1739 г. в лаборатории Генкеля во Фрейберге, пользуясь учебником Клошта по пробирному анализу, и приобрел глубокие знания в этой области. Однако сам М. В. Ломоносов считал, что он еще не полностью усвоил все стороны этой отрасли химии, особенно практическую сторону, и поставил себе целью восполнить этот пробел.

Как известно, М. В. Ломоносова не удовлетворяла постановка преподавания химии у Генкеля. М. В. Ломоносов писал: «Когда я однажды, по его приказанию, зачал причину химических явлений объяснять (но не по его перипатетическому концепту, а на началах механики и гидростатики), то он тотчас замолчать приказал и с обыкновенною своею наглостью на смех поднял мои объяснения, яко несбыточную причуду» [1, стр. 338]. Генкель строил свой курс на основе антинаучной методологии и оторванно от практики; опыты, которые он показывал студентам, «ради его неловкости не удавались». С этим Ломоносов мириться не мог, и он решил уйти от Генкеля. В письме к Шумахеру он указывал, что химию и металлургию «нельзя изучать в кабинете Генкеля, из его шкапов и ящичков», для этого «нужно самому в разных рудниках побывать» [1, стр. 337].

М. В. Ломоносов ушел от Генкеля. Ему удалось, как он писал, «в городах побывать, поговорить с некоторыми искусными химиками, осмотреть их лаборатории и заглянуть на рудники в Гессене и Зигене» [1, стр. 379]. В этот период Ломоносов познакомился с Крамером и некоторое время работал вместе с ним. Об этом Штелиг писал [2]: «В Гессене познакомился он с знаменитым металлургом и горным советником Крамером, который там печатал свое превосходное сочинение о химии. С ним он прожил несколько времени, прилежно занимаясь своим предметом. Везде посещал он рудокопные заводы и плавильни, и провел там все лето».

## II

После возвращения из-за границы М. В. Ломоносов почти тотчас же должен был заняться вопросами химического анализа. В Академическую канцелярию поступали со всех концов страны разнообразные вещества для анализа, которые передавались для исследования Ломоносову. Отсутствие химической лаборатории заставляло его выполнять эти работы в физическом кабинете Академии наук [3], а несколько позже — и в домашней лаборатории [3, стр. 347].

После того как была создана Академическая лаборатория, работы в области аналитической химии начинают приобретать еще большее значение в научной деятельности Ломоносова.

Остановимся на работах М. В. Ломоносова, связанных с изучением и применением аналитических реактивов. Для определения тех или иных тел с давних пор начали применять разнообразные вещества, которые во второй половине XVIII в. получили название «реактивы» или «противудействующие вещества». Уже в древности применяли отвар чернильных орешков для открытия железа. Ряд важных реактивов предложили химики XVI, XVII и начала XVIII в.: они же уделили им много внимания. Например, Крамер в своем «Пробирном искусстве» отвел реактивам целую главу.

Вместе с тем следует отметить, что многие вопросы, связанные с действием реактивов, не были в то время ясны. Это объяснялось, главным образом, отсутствием вполне ясных представлений о сущности химических реакций вообще. Поэтому, например, связь между характером действия реактива и его химическим составом часто трактовалась на основе таблиц «сил химического сродства», составленных Шталем, Жоффруа и другими. К этому следует добавить, что точный химический состав многих реактивов также не был еще выяснен.

Недостаточное внимание обращалось на чистоту реактивов, условия их действия и т. д.

Великие открытия М. В. Ломоносова в области физики и химии сыграли большую роль в развитии правильных представлений о химических реакциях. В частности, учение, на основе разработанной им атомно-молекулярной теории, о составе сложного тела и его свойствах имеет непосредственное отношение к вопросу о химическом действии аналитических реактивов.

В своих «Элементах математической химии», которые были написаны в 1741 г., М. В. Ломоносов уже четко определил предмет химии, сущность химических реакций, понятие о простых и сложных телах и т. д. [4]: «...химия — наука об изменениях, происходящих в смешанном теле поскольку оно смешанное». Смешанное тело «есть то, которое состоит из двух или нескольких различных начал, соединенных между собою...» Человек, «обладающий знанием смешанного тела, может объяснить все возможные изменения его, в том числе разделения, соединение и т. д.» В последующих работах М. В. Ломоносов развил дальше представления о химических реактивах. В «Диссертации о рождении и природе селитры» он учит [4, т. II, стр. 225]: «...смешанное тело сложено из тех составляющих, на которые оно разлагается анализом и из которых образуется синтезом». В сложных телах одного и того же класса содержится общая составная часть, которая характеризует свойства веществ данного класса. Например, все кислоты («кислотные спирты») сходны между собой «по разъедающей способности и кислому вкусу, но различаются их силою и другими свойствами. Несомненно, что разъедающая способность и кислотность происходит в отдельных видах спиртов от одного и того же начала». Во «Введении в истинную физическую химию» М. В. Ломоносов особенно подробно рассматривает вопрос о химических реакциях. Он учит [4, т. II, стр. 489], что при взаимодействии веществ между собой происходят различные качества и явления и что поэтому для объяснения частных качеств тел и их изменений обязательно требуется познание их состава.

М. В. Ломоносов различал двоякого рода качества тел: «...одни возбуждают у нас точно различные представления, другие — только ясное». К первому роду качеств относится масса, фигура, движение или покой и т. д. Ко второму — цвет, вкус, целебные силы, сцепление и т. д. Первые качества М. В. Ломоносов назвал общими, а вторые — частными.

М. В. Ломоносов учил «...что химическая наука рассматривает качества и изменения тел», а поэтому она должна «исследовать как состав доступных чувствам тел, так и то, из чего впервые образуются составные тела, — именно начала»: «соединение отдельных составных частей в несмешанном теле», или «разделение смешанного тела на составные части», или «изменение отношения количества составных частей». Од-

нако «во всех случаях частные качества изменяются — одно или несколько».

Химики, учит Ломоносов, «обычно поглощены тем, что создают новые частные качества в телах, изменяя смешение. Необходимо поэтому ясно познать частные качества каждого смешанного тела, подвергаемого химическому исследованию». «Химик, — учит далее М. В. Ломоносов, — должен познать составные части тел при помощи операции и установить, насколько и каким образом изменяется данное качество от перемены известной составной части...» [4, т. II, стр. 375].

Таким образом, М. В. Ломоносов в своих ясных представлениях о химических превращениях указывал пути для изучения химических реактивов и тех реакций, которые происходят при их действии на исследуемые объекты.

В отличие от своих предшественников и современников М. В. Ломоносов придавал большое значение чистоте химических реактивов. Он писал: «В химических действиях намерен я поступить таким образом: 1) нужные и в химических трудах употребительные материалы сперва со всяким старанием вычистить, чтоб в них никакого постороннего примесу не было, от которого в других действиях обман может быть; 2) вычищенные материи разделить сколько можно на те, из которых они натурально сложены» [5]. В другом месте он указывал, что надлежит пользоваться чистыми реактивами, «если не желаем сделаться жертвой обмана при раскрытии природных тайн». Он прекрасно знал, что примеси к реактивам изменяют ход реакции. «Сколько эти примеси причиняют неприятностей в химических действиях, — писал он, — достаточно известно из технической химии; так красильщики, пивовары и другие ремесленники жалуются, что в их искусстве нельзя достигнуть одинаковой степени совершенства, пользуясь любой водой» [4, т. II, стр. 519]. Придавая большое значение чистоте реактивов, М. В. Ломоносов описал многие методы очистки веществ. Кроме того, он описал и некоторые приемы для испытания на подлинность и «крепость».

М. В. Ломоносов знал большое число разнообразных реактивов, в описи его лаборатории их числится свыше 500. Среди них разнообразные металлы, их окислы, кислоты, сплавы, минералы, органические вещества и т. д. Особенно велика группа солей. В описи значатся соли сурьмы, серебра, висмута, магния, кальция, натрия, аммония, железа, меди, кобальта, цинка, олова и др., серной, азотной, борной и других кислот. Среди них фигурируют квасцы, комплексные соли меди и т. д. Большой группой представлены индикаторы и органические вещества. В описи значатся: фернамбуковое дерево, индиго, куркума, фиалковый сироп, корень ревеня, корица, уксус, спирт, желчь, сандарак и др. Для целей качественного анализа М. В. Ломоносов пользовался отваром черпильных орешков для определения железа, изменением окраски пламени для определения меди [6], металлическим железом для

определения меди, щелочами для осаждения тяжелых металлов, поваренной солью для определения серебра и т. д.

Таким образом, М. В. Ломоносов, применяя щелочи для осаждения тяжелых металлов, по существу пользовался групповым реактивом. Важно отметить, что многие химики считали, что впервые групповые реактивы начал применять шведский химик Бергман. Однако это не соответствует действительности, так как задолго до него Ломоносов и другие химики знали, что щелочи осаждают металлы. Бергман начал свою научную деятельность уже после смерти Ломоносова, и первая его работа (диссертация, посвященная «воздушной кислоте») вышла из печати в 1774 г., а работа о групповых реактивах для осаждения тяжелых металлов — только в 1778—1779 гг.

### III

Большое значение в развитии аналитической химии имели работы М. В. Ломоносова, связанные с обоснованием приемов химических исследований.

М. В. Ломоносов четко и ясно описал приемы работ, дал им строгую классификацию и теоретически, на основании принципов физики, химии и физической химии, объяснил действие различных факторов на химические процессы.

Все химические операции он делил на «общие и частные». К общим он относит: разрыхление, сгущение, растворение, осаждение, варение и возгонку. Каждая из этих операций в свою очередь делится на ряд побочных. Например, растворение делится на «целостное», когда «растворяющееся тело целиком переходит в растворитель», и частичное, «когда какая-нибудь составная часть выделяется из подлежащего растворению тела силою растворителя и соединяется с ним» [4, т. II, стр. 537]. К разновидностям частичного растворения он отнес: извлечение, выпаривание, вымывание, амальгацию, цементацию и др.

М. В. Ломоносов подробно описывает и такие операции, как отсевивание, фильтрование, сливание, отмучивание и т. д. Отмучиванием он называл такое явление, «когда порошкообразное тело, взболтанное в воде, опускается на дно, скорее или медленнее, благодаря различному весу частичек и, таким образом, более тонкие частички отделяются от более крупных»; сливание «или у химиков — декантация, когда чистая жидкость сливается с осадка через край сосуда» и т. д.

М. В. Ломоносов по-новому разработал вопрос об осаждении, о высушивании и прокаливании осадков, фильтровании и т. д. Он, например, ввел фильтрование при пониженном давлении — прием, который получил свое развитие лишь во второй половине XIX в. Сохранился чертеж прибора для такого фильтрования. Он изображает воронку, которая покоится на помом деревянном цилиндре, связанном со столиком воздушного насоса. Под ним при-

водится надпись: «Для процеживания силою насоса воды сквозь материи — ставить деревянные тощие цилиндры» [7, стр. 441].

Большое значение Ломоносов придавал нагреванию. Он предлагает пользоваться огнем для разложения веществ и для синтеза их из элементов.

Для работы при температурах различных степеней «жара» он предлагает пользоваться разнообразными печами, в том числе и печами собственной конструкции: плавленными, пробирными, перегонными, обжигательными, печами с сильным дутьем и т. д. М. В. Ломоносов широко пользовался в своей работе и такими приборами, как бани для выпаривания, например «печь с песком для выпарки», «анатор» или печь для «медленного дигерирования», для высушивания осадков и т. д.

Лаборатория М. В. Ломоносова была хорошо оборудована важнейшими приборами и посудой для химического анализа, в частности, для пробирного анализа. В ней имелись: пробирный камень, пробирные иглы, разнообразные шипцы, пробирные доски, тигли, весы, микроскоп, термометры, приборы для определения сцепления частиц, стеклянная посуда и т. д.

### IV

М. В. Ломоносову и его ученику В. И. Клементьеву принадлежит заслуга внедрения в практику старейшего классического метода количественного анализа — весового анализа.

Количественные методы исследования, в частности, весовые, не были чужды предшественникам Ломоносова. Химики и металлурги древней Греции уже умели определить количественный состав некоторых веществ (Аристотель, Архимед и др.). Арабские химики XI в. придавали большое значение весам. В книге «весов мудрости», изданной в 1121/22 г., весы называются «критерием правильного суждения». Приводится также таблица удельных весов для 50 тел. Парацельс указывал, что «вес не обманывает», Ван-Гельмонт в начале XVII в. проделал ряд количественных опытов с серебром, свинцом и другими металлами, растворенными в кислотах и вновь осажденными. Такие же опыты были проделаны им с песком, превращенным в стекло и вновь выделенным в виде песка.

Г. Агрикола, Берингуччио, Палисси и др. знали ряд методов для определения количественного состава руд, сплавов и металлов; Жан Рей в 1630 г. изучил количественным методом окисление металлов; Р. Бойль в XVII в. пользовался весовым методом для определения руд, металлов, сплавов, а также окислов металлов. Сравнительно широкое распространение получили количественные методы анализа в первой половине XVIII в. (Марграф, Крамер, Потт, Шлаттер и др.).

Несмотря на это, количественные методы анализа в то время не имели еще широкого распространения при химических исследованиях.

Как известно, эпоха количественной химии тесно связана с открытием закона сохранения веса. Действительно, трудно себе представить точное количественное определение состава вещества вне этого закона. Поэтому справедливо считать, что основой всего количественного анализа, основой всей химической науки является закон сохранения веса. Исследователь, открывший этот закон, является основателем количественного анализа. М. В. Ломоносов задолго до Лавуазье (в 1748 г.) сформулировал этот закон и на его основе подошел к вопросам количественного анализа.

Предшественники М. В. Ломоносова, не зная закона сохранения веса вещества при химических реакциях, не могли добиться большой точности в количественных определениях. Иногда из-за неразработанности количественных методов даже самые выдающиеся исследователи допускали большие погрешности. В своей работе «О причинах теплоты и холода» М. В. Ломоносов показал, как Р. Бойль в своих определениях увеличения веса веществ при обжигании не учел присоединения окислов серы. Он писал: «Удивляюсь, как ученый, в других случаях осмотрительный, здесь не все достаточно учел и не вспомнил о кислоте спирте, который пламенем извлекается из серы и проникает в металлы, от его присоединения разбухающие и увеличивающиеся в весе» [4, т. II, стр. 99].

Многие химики начала XVIII столетия при весовых определениях не считали необходимым выделять определяемое вещество в наиболее подходящей для взвешивания форме.

М. В. Ломоносов, доказав экспериментально при помощи весового анализа закон сохранения веса вещества, в дальнейших своих исследованиях по количественному анализу руководствовался этим законом.

М. В. Ломоносов и его ученики почти 200 лет назад разработали методику весового анализа: взятие навески, растворение ее, осаждение вещества из раствора, высушивание, сжигание, взвешивание и т. д. Особенно подробно описаны основы весового анализа в работе, которую выполнил в 1753 г. ученик М. В. Ломоносова В. И. Клементьев, и представил ее в качестве диссертации под названием «Об увеличении веса, который некоторые металлы приобретают после осаждения» (1754 г.). В этой работе, критикуя исследования своих предшественников, В. И. Клементьев указывает [8], что они игнорировали такие «весьма важные и крайне нужные указания, как мера и вес». Поэтому «из химических опытов, уже опубликованных, многие редко и даже никогда не удаются другим, проводящим их впоследствии». В. И. Клементьев применил весовой метод для изучения гидроокисей металлов, полученных действием щелочей на тяжелые металлы.

Методика В. И. Клементьева заключалась в следующем: к известному весовому количеству металла в растворе прибавлялось определенное количество щелочи;

выпавший осадок отфильтровывался, высушивался и взвешивался. Один из опытов описан так: «В фиале с узким горлом 2 скрупулы меди были растворены в 4 драмах «слизняка» спирта. К этому раствору синего цвета было прибавлено немного «постоянной щелочи» или раствор поташа из золы». Выпал осадок гидроокиси меди или, как писал Клементьев, «медь села в виде мелкого песка или порошка». Насыщение наступило тогда, когда было прибавлено 1260 гран щелочи. Осадок голубовато-зеленого цвета отфильтровывался. После фильтрования и удаления воды всего было получено по весу 296 гран осадка и т. д.

М. В. Ломоносов и его ученики подробно разработали учение об осадке и осаждении, которое сыграло большую роль в развитии аналитической химии.

«Осаждение, — учил М. В. Ломоносов [4, т. II, стр. 543], — происходит тогда, когда разнородные тела, перемешанные между собой, взаимодействуют так, что одно отнимает от другого одну из его составных частей и присоединяет ее к себе, выделяя остальные. Осаждение в тесном смысле есть выделение в виде порошка тела, растворенного в жидкости, по прибавлении другого». Еще более четко сформулированы понятия об осаждении и осадке в работе В. И. Клементьева. «Осадитель — пишет Клементьев, — то, что прибавляется для осаждения; осадком... называю тотчас после известного промежутка оседающее на дно; это выпадение твердого тела из раствора и есть осаждение» [8, стр. 440].

М. В. Ломоносов подробно исследовал процессы осаждения, различные осадители, состав осадков, условия осаждения и т. д. Об этом свидетельствует его лабораторный журнал и лабораторные записи, различные высказывания о своих работах, а также работа В. И. Клементьева. Лабораторный журнал М. В. Ломоносова, опубликованный впервые Б. И. Меншуткиным, содержит 9 серий опытов. Первая серия, состоящая из 74 опытов, и седьмая, состоящая из 20 опытов, была посвящена получению различных осадков гидроокисей металлов путем действия на растворы солей тяжелых металлов едкой щелочью или аммиаком. Эти опыты ставились для получения красителей и стекол, но они имеют интерес для истории аналитической химии, ибо в них в широком масштабе применялись едкие щелочи в качестве групповых реактивов и подробно изучались гидроокиси металлов [4, т. II, стр. 373].

В «Опыте физической химии», где описаны наблюдения над растворами солей М. В. Ломоносов в § 9 наметил программу для изучения осаждения, состоящую из 26 пунктов. Приведем некоторые из них. «Осаждение: 1) постоянной щелочью, 2) летучей щелочью; 3) при покое или при движении; 4) теплота или холод; 5) различное разбавление осаждаемого и осадителя; ... 7) мера осажденного порошка; ... 9) изучение осадков под микроскопом; 10) удельный вес; 11) цвет; 12) вкус; 13) стеклование; ... 15) ускоряет ли оса-



дение электрическая сила; 16) наэлектризованный осадитель, наэлектризованное осаждаемое; 17) парообразные осаждения летучих;... 21) прокаливание осаждаемых порошков»... [4, т. II, стр. 589].

Многое из намеченного в этой программе М. В. Ломоносов изучил, и найденные результаты не могли не оказать влияния на разработку весового метода анализа.

Как известно, до сих пор основателями весового анализа считались или Бергман или Лавуазье, или Тенар, Э. Мейер, например, писал: «Бергман первый высказал основное положение, что элементы должны быть не только изолированы и определены по весу, но и выделены в наиболее подходящей форме соединения, в виде нерастворимого осадка». Изучение работ Бергмана показывает, что свои взгляды относительно весового анализа он высказал только в 1779 г., т. е. на 25 лет позже Ломоносова. Свои взгляды на принципы весового анализа Лавуазье и Тенар высказали еще позже.

### V

Как физик, химик и физико-химик М. В. Ломоносов хорошо понимал, что наука об анализе веществ не может быть основана только на химических свойствах веществ, но должна также базироваться на физических и физико-химических их свойствах. Об этом свидетельствуют стремления его разрабатывать физико-химические методы анализа веществ. Рассмотрим некоторые из них.

М. В. Ломоносов оригинально определял влажность солей. На основании своих работ по изучению растворов он хорошо знал растворимость поваренной соли в воде. Поэтому сравнивая количество воды, которое требуется для растворения различных образцов солей, он сделал правильные выводы о влажности их. Исследуя, например, астраханскую соль, он писал, что «воды на распушении четырех унций соли пошло 14 унций с половиною, из чего следует, что в ней воды немного больше, нежели в илецкой, а соляной материи несколько меньше» [4, т. II, стр. 99].

М. В. Ломоносов использовал для целей химического анализа метод дробной кристаллизации, который в середине XIX в. получил применение для химического анализа редких земель. О сущности этого метода можно судить из заключения Ломоносова о качестве пермской соли. «Пермская соль, — пишет он, — на влажном воздухе тянет; сие происходит от того, что она варена не чисто и без разбору перьевых зерен от средних и последнего рассолу, который больше не садится. На 4 унции требует она воды только 11 унций, и для того всех натуральных солей слабее. По вызарке перьевые зерна соли весьма чисты, крепки и кубической фигуры, другие и третьи не таковы чисты и регулярны. Сие показывает, что через порядочное варение доброту сея соли много повысить можно» [9].

М. В. Ломоносов является пионером в области микрохимии. Ломоносов впервые

применил микроскоп в 1744 г. для наблюдения химической реакции между железом и азотной кислотой [10]. Этот опыт М. В. Ломоносов описал в «Рассуждении о действии химических растворителей вообще». «Когда крепкие водки действуют на металлы, — пишет он, — то обыкновенно происходит вскипание; чтобы его рассмотреть, я взял короткую тонкую железную проволоку и прикрепил каждый конец ее воском к стеклянному кружку, на середине проволоки я поместил селитряного спирта, разбавленного водой, чтобы растворение протекало медленно... На каплю, растворяющую железо, я направил достаточно сильный микроскоп. С поверхности проволоки поднимались воздушные пузырьки вместе с частицами железа бурого цвета, которые, как и пузырьки воздуха, отбрасывались в направлении, перпендикулярном к железной проволоке... После этого, применив более крепкий спирт, я снова рассматривал под микроскопом растворение проволоки. Видна была огромная масса отбрасываемых частиц с бесконечными пузырьками, непрерывно следовавшими друг за другом...» [4, стр. 349].

Недавно найденные материалы полностью опровергают мнение о том, что впервые микроскопом для химических целей воспользовался Маргграф, обнаруживший в 1746 г. сахар в свекле. Работа Маргграфа была опубликована (доложена) в 1748 г., а работа М. В. Ломоносова — в 1745 г. Маргграф, пользуясь микроскопом, производил исследования, характерные для середины XVIII столетия: рассматривание срезов стеблей, микроорганизмов и т. д. М. В. Ломоносов впервые применил микроскоп для изучения химических процессов и их продуктов.

Установив важность микроскопических исследований для химии, М. В. Ломоносов в своих дальнейших научных работах часто прибегал к микроскопу. Например, в проекте и плане химической лаборатории, составленных Ломоносовым, сказано: «Части мелких материй и все что возможно и прилично покажется смотреть сквозь прибольные стекла» [5].

Во многих научных планах Ломоносова неизменно указывается на необходимость микроскопических исследований. М. В. Ломоносов много внимания обращает на изучение форм кристаллов под микроскопом для индикации солей. Он учит, что при кристаллизации солей надо наблюдать «корочки солей под микроскопом»; при сжижении солей «надо наблюдать под микроскопом расплывшуюся каменную соль и рассматривать в изломе вид соли, настывший после сжижения»; при прокаливании солей также рекомендуется «рассматривать порошок под микроскопом» и т. д. М. В. Ломоносов намечал также «микроскопические наблюдения преципитатов» и применение микроскопа для изучения процессов плавления, сатурации, сухой перегонки и т. д. [8, стр. 418]. Обширную программу исследования кристаллов наметил М. В. Ломоносов в своих лабораторных занятиях [4, т. II, стр. 598].

М. В. Ломоносов, изучая химические реакции под микроскопом, создал условия для разработки микрокристаллоскопических методов анализа. В. И. Клементьев в своей работе «Об увеличении веса, которое некоторые металлы приобретают после осаждения», уже пользовался «микрокристаллоскопией для идентификации веществ. Например, описывая один из опытов, он указывает, что «фильтр я закристаллизовал в соль...; фигура кристаллов частью была вида селитряного, частью — похожа на таковую обыкновенной соли, как можно было видеть под микроскопом» [8, стр. 441].

М. В. Ломоносову принадлежит приоритет введения в химию рефрактометрического метода анализа. Как известно, опыты по определению показателя преломления были впервые выполнены еще в 60-х годах XVII в. Ньютоном. Однако он не сделал необходимого вывода о возможности определения состава вещества по показателю преломления. После Ньютона Ф. Гексби определил в специальном приборе показатель преломления у 40 веществ, но общего вывода о возможности применения рефрактометра в аналитической химии не сделал [11].

М. В. Ломоносову пришла мысль использовать показатель преломления прозрачных тел для определения их состава, когда он приступил «к соединению» физики и химии с геометрией, но осуществить ее удалось ему только в 1752 г.

В документах Академии наук 17 февраля 1752 г. отмечено, что М. В. Ломоносов предложил академикам фигуру машины, «через которую узнать можно рефракцию световых лучей, проходящих сквозь жидкие материалы. Оную машину господа академики опробовали, и за полезно рассудили, чтоб такая машина для чинения опытов о сей материи сделана была». 24 февраля Академия приказала мастерским приготовить этот прибор по чертежам Ломоносова, но изготовление сильно затянулось, и пришлось своими силами создать его в лаборатории великого ученого. В рукописи «Новый метод наблюдения преломления лучей во всякого рода прозрачных телах М. В. Ломоносов писал: «Среди инструментов, с которыми я приступил к трудному делу соединения химии с физикой и геометрией, был также квадрант, придуманный для определения преломления в химических прозрачных телах».

После смерти М. В. Ломоносова рефрактометрический метод анализа был забыт, и только в начале XIX в. он снова возродился.

М. В. Ломоносов в научных планах ставил задачу изучить «поднятие в капиллярных трубках растворов». На этом вопросе он остановился в труде «О рождении и природе селитры» («восхождение ртути выше своей поверхности по боковой стенке серебряного цилиндра»), в опытной части физической химии («поднятие в капиллярных трубках растворов и соляных жидкостей по сравнению с поднятием в них воды») и т. д. К сожалению, пока не обна-

ружены более подробные данные об этих исследованиях. Изучая вязкость, он в середине XVIII в. изобрел специальный прибор для определения ее. «Инструмент для следования вязкости жидких материй по числу капель» [7]. Этот прибор, под названием сталогмометра, применяется в наше время для определения поверхностного натяжения, но изобретение его до сих пор приписывалось Траубе, ученому второй половины XIX в.

## VI

М. В. Ломоносов внес много нового и оригинального в изучение пробирного анализа. Свои взгляды и свои открытия в этой области он изложил в классическом труде «Первые основания металлургии или рудных дел», который вышел из печати на русском языке в 1763 г., но был задуман и частично написан значительно раньше, в 1742 г. Этот труд сыграл большую роль в развитии металлургии, химии и аналитической химии в России.

В предисловии М. В. Ломоносов указывает, что многие книги по металлургии заполнены устаревшими материалами. «Все почти писатели о рудоплавных делах столь много исполнены излишествами, о которых можно думать, что они внесены для малолетних ребят (Агрикола)».

В первой части книги описываются металлы, а также каменный уголь, нефть, смолы, сера, руды и минералы, вторая и третья части книги посвящены рудным местам и учреждению рудников. Четвертая часть книги касается пробирного искусства и представляет для нас наибольший интерес [7]. В первой главе этой части описываются приборы, инструменты (посуда, печи), которые применяются в пробирном анализе. Особенно подробно описаны пробирные печи, пробирные горны, пробирные весы и разновесы. М. В. Ломоносов указывает, что необходимо иметь трое весов: «одни большие, в которых можно до трех или пяти фунтов взвесить, вторые маленькие пробирные, на которых только два или три золотника взвесить можно... Третьи вески должны быть столь чувствительны, чтобы они от посредственной песчинки склонились».

Во второй главе «О заготовлении разных материалов к пробованию нужных. Как крепкую водку гнать из селитры и купороса», описываются методы приготовления и очистки азотной и серной кислот. «Перегнанную крепкую водку, — учит он, — надлежит чистить, чтобы в ней купоросного спирта не было». Проба на чистоту делается по серебру. Когда жидкость не дает мути с серебром, она считается чистой. Здесь же описывается метод определения крепости кислоты при помощи сплава, состоящего из золота, серебра и свинца, о котором уже говорилось выше. В этой же главе описываются методы приготовления флюсов и их применение. Третья глава посвящена химическому анализу золотых и серебряных руд. Здесь подробно описаны методы извлечения золота, способы опре-

деления серебра и т. д. Пробы жидкости на содержание серебра рекомендуется выполнять так: «выпарить досуха и осадок со свинцом в плошках на каплях отжигать». Следующие главы четвертой части посвящены пробирному анализу руд, содержащих медь, свинец, железо, висмут, мышьяк и др.

Пятая часть книги содержит большой материал по химическому анализу. Она носит название: «О отделении металлов и минералов из руд». В первой главе описываются способы приготовления руд к плавлению, во второй — о выплавке металлов, в третьей — об отделении металлов из оскобленных руд. Здесь описываются методы извлечения золота из руд и отделения его от серебра мокрым путем с царской водкой. Описывая различные методы извлечения золота, М. В. Ломоносов заключает: «Однако надежнее и дешевле всех золото отделить ртутью».

В четвертой главе описаны методы отделения золота и серебра от ртути, отделения золота от серебра азотной кислотой и т. д. В пятой главе описаны методы анализа «полуметаллов» и некоторых минералов.

М. В. Ломоносов в своей книге описал важнейшие методы пробирного анализа, в частности пробы при помощи пробирных игл, сплавления со свинцом, и т. д. Он приводит также таблицу опытных данных о количестве свинца, необходимого при купеляции.

Вопросы пробирного анализа нашли свое отражение и в других трудах М. В. Ломоносова. Например, во «Введении в истинную физическую химию» он указывает, что пробирные мастера пользуются восстановлением. Здесь же он описывает «купелирование» как метод отделения золота и т. д. [4, т. II, стр. 544].

Классический труд М. В. Ломоносова «Первые основания металлургии или рудных дел» получил высокую оценку еще при жизни великого ученого. Выход в свет труда был отмечен в печати как важное событие в русской науке и рассматривался как начальный этап в развитии оригинальной русской учебной литературы [12].

Труд М. В. Ломоносова «Первые основания металлургии» долгое время служил настольной книгой для русских металлургов и химиков-аналитиков. В 1791 г. вышло второе издание этой замечательной книги.

Высокую оценку получил труд М. В. Ломоносова и в нашем веке. Н. А. Иосса, крупнейший знаток пробирного анализа, указывал, что методы пробирного анализа, описанные Ломоносовым, мало чем отличаются от тех методов, которые применяются и в нашем веке. Высокую оценку Иосса дает методу опробования при помощи пробирных игл [13]. Н. А. Иосса обращает внимание на таблицу опытных данных о количестве свинца, необходимом при купеляции других металлов с медью. Для того чтобы составить такую таблицу, надо глубоко знать методы пробирного анализа.

Другой крупный знаток пробирного анализа нашего времени В. Я. Мостович писал о методах пробирного анализа Ломоносова следующее: «Сравнивая эти описания пробирных методов, данных Ломоносовым, с тем, что мы встречаем в руководствах второй половины XIX в., ...мы видим, что по существу в пробирных методах не произошло больших изменений и до сих пор. Мы производим те же операции и так же, как их описал Ломоносов, с поразительной точностью» [14].

Труд М. В. Ломоносова написан прекрасным русским языком, все понятия четко сформулированы, определения предельно сжаты. Новаторский характер труда М. В. Ломоносова особенно уясняется из сопоставления с другими книгами по металлургии более поздних времен, например, Скополи, Генкеля, Геллерта, Лемана и др.

## VII

Со всех концов необъятной России разнообразные вещества — руды, сплавы, минералы, соли направлялись в Академию или Берг-коллегию, для того чтобы узнать их состав. Прекрасно владея техникой химического анализа, М. В. Ломоносов давал быстрые и точные ответы о составе присланных для анализа веществ.

М. В. Ломоносов проделал большое число анализов различных сортов поваренной соли, способствуя этим процветанию соляной промышленности.

Он начал изучение минералов еще в 1741 г., когда ему было поручено составление каталога минералогического собрания Академии наук.

Им были исследованы образцы самых разнообразных руд. Исследовался не только качественный состав, но и количественный. В ряде образцов были найдены следы серебра, некоторые количества меди, мышьяка и других веществ.

М. В. Ломоносов исследовал состав глин, песков, вод, стекол, фарфора, разнообразных красок [9, стр. 319], [15], а также большое число сплавов, которые готовились для получения зеркал.

## VIII

Приведенные данные об открытиях М. В. Ломоносова в области аналитической химии наглядно доказывают, что задолго до Бергмана, Лавуазье и Тенара он разрабатывал важные положения качественного и количественного анализа, а также ряд физико-химических методов, которые получили развитие только в конце XIX в.

М. В. Ломоносов одним из первых теоретически обобщил учение об анализе и синтезе в химии. В XVIII в. анализ играл большую роль в химии, в то время как синтезу придавалось небольшое значение. Многие химики даже не пытались связать анализ и синтез. М. В. Ломоносов прекрасно понимал несовершенство одного анализа без синтеза и наоборот. Анализ дает,

учил он, «число составных частей, отношение их качественное и количественное, но при его помощи невозможно разгадать порядок и место, по которым располагаются корпускулы составных частей, так и частички смешанного тела» [9, стр. 84]. Следовательно, если анализ и дает представление о составе вещества, то он не всегда позволяет установить строение молекул, поэтому анализ имеет достоверность только тогда, когда он подтверждается синтезом. «Но в сочетании с синтезом, — пишет Ломоносов, — анализ придает ему немало веса и много приобретает сам» [4, стр. 225]. Следовательно, и один синтез без анализа также недостаточен. Исходя из этих установок, он требовал, чтобы, с одной стороны, вещества «разделить сколько можно на те, из которых они натурально сложены», а с другой стороны, чтоб доказать, «что

разделенные материи из оных простых состоят «необходимо» оные снова соединить сколько возможно».

Учение Ломоносова об анализе и синтезе получило свое развитие в работах других ученых конца XVIII и начала XIX в. Например, В. Лампадиус в своем руководстве по аналитической химии писал: «каждый анализ будет все больше точным, если он будет подтверждаться синтезом». В. М. Севергин в своем «Пробирном искусстве» почти дословно повторил учение Ломоносова об анализе и синтезе. Учение Ломоносова об анализе и синтезе в химии получило свое подтверждение в работах Энгельса «Химия, — писал Энгельс, — в которой преобладающей формой исследования является анализ, ничего не стоит без сего противоположности — синтеза» [16].

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Куник, Сборник материалов для истории Академии наук в XVIII в. ч. II, СПб, стр. 331 (1865).
2. Черты и анекдоты для биографии Ломоносова, взятые с его собственных слов Штелиным, Москвитянин, кн. I, № 1 (1850).
3. А. А. Елисейев, Новые материалы об экспериментальных работах Ломоносова в 1741 г. в физическом кабинете Академии наук; Ломоносов; Сборник статей и материалов, стр. 260 (1951).
4. М. В. Ломоносов. Полное собрание сочинений, т. I, стр. 67 и следующие (1950).
5. Билярский, Материалы к биографии Ломоносова, стр. 60 (1865).
6. Вопросы философии, стр. 376 (1947).
7. М. В. Ломоносов, Сочинения, т. VII (1934).
8. Б. Н. Меншуткин, Труды Ломоносова по физике и химии (1936).
9. М. В. Ломоносов, Сборник III, Приложение, стр. 471 (1951).
10. С. Л. Соболев, История микроскопа в России в XVIII в. (1949).
11. В. Л. Ченакал, Успехи физических наук, т. 42, в. 1, стр. 41 (1950).
12. Ежемесячные сочинения и известия о научных делах, стр. 454 (1763).
13. Труды Ломоносова в области естественно-исторических наук СПб (1911).
14. В. Я. Мостович, Сборник трудов Ломоносова по минералогии, геологии, металлургии и т. д., Варшава (1912).
15. М. А. Безбородов, Ломоносов, и его работа по силикатам (1948).
16. Энгельс, Диалектика природы, стр. 178 (1948).

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## АНКЕТА О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ МАТЕРИАЛОВ

*В последние годы в практику работы научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений нашей страны все больше внедряются отечественные электронные микроскопы различных систем. Уже теперь по оснащенности электронными микроскопами СССР вышел на одно из первых мест в мире.*

*Первые итоги работы, проведенной у нас в области электронной микроскопии, были, как известно, подведены на I совещании по электронной микроскопии, созванном Академией наук СССР в декабре 1950 г. За время, прошедшее после совещания, в СССР достигнуты новые результаты как в области применения электронных микроскопов, так и в области приборостроения.*

*Проводимая редакцией нашего журнала анкета по электронной микроскопии преследует несколько целей. Главная ее цель состоит в популяризации методов электронномикроскопического исследования и в подведении известных итогов, достигнутых в различных областях применения микроскопа. Вторая цель, не менее важная, состоит в организации обмена мнениями между приборостроителями и потребителями. В этом обмене мнениями будут важны не только критические замечания потребителей по поводу больших или малых недостатков выпускаемой аппаратуры, но и их пожелания о расширении возможностей электронного микроскопа, получение данных об используемых или желательных напряжениях, увеличениях и разрешениях.*

*В свою очередь, работникам, применяющим электронный микроскоп, будет весьма важно выслушать мнение приборостроителей о возможностях построения электронных микроскопов, отвечающих тем или иным требованиям (в частности, наиболее дискуссионным здесь будет, вероятно, вопрос о сочетании универсальности электронного микроскопа с высоким разрешением).*

*Неизбежно, что некоторые высказывания перейдут за рамки вопросов, поднятых анкетой. Чем большее число людей, занимающихся активной работой в области электронной микроскопии, примет участие в анкете, чем больше вопросов будет поставлено на обсуждение, тем больше пользы это принесет нашей советской электронной микроскопии.*

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА «ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»

### АНКЕТА

1. Какие новые результаты в Вашей области достигнуты при помощи электронного микроскопа (подтверждены и доказаны факты, предполагавшиеся ранее, получены новые данные и т. д.)?

2. Для решения каких проблем в Вашей области Вы считаете необходимым применение электронного микроскопа?

3. В чем заключаются методические трудности, которые мешают использованию электронного микроскопа для практических целей?

4. Ваше мнение о прямых и косвенных методах электронномикроскопического исследования. Какие из них Вы считаете наилучшими для Ваших целей и почему?

Какова, по Вашему мнению, достоверность результатов, получаемых при помощи электронного микроскопа при существующих методиках исследований?

5. Необходимо ли в Вашей области электронномикроскопические исследования дополнять другими методами анализа (рентгеновский, электронография и т. д.)? Возможно ли в Вашей области ограничиться только электронномикроскопическими исследованиями?

6. На каких увеличениях и при каких скоростях электронов Вы работаете? Какие увеличения и какие скорости Вы считаете наиболее подходящими для Ваших исследований и почему? Считаете ли Вы необходимым иметь в электронном микроскопе диапазон увеличений от оптических до сверхоптических без нарушения вакуума? Какой тип микроскопа лучше всего подходит (или подходил бы) для Ваших исследований: электростатический или магнитный? Малогабаритный или большой и почему? Какая разрешающая способность достаточна для Ваших целей?

7. Какие типы электронных микроскопов (просвечивающие, отражающие, эмиссионные и т. д.) должны разрабатываться и совершенствоваться для научно-исследовательских, учебных, производственно-контрольных, аналитических и других целей?

8. Какими возможностями исследования должен обладать современный универсальный электронный микроскоп (возможность исследовать объекты на просвет, отражение, эмиссию, получение стереоснимков, изменение температуры объектов, давления, изучения структуры методом электронной дифракции и по изменению скорости электронов, киносъемки и т. д.)?

9. Какая вспомогательная аппаратура должна быть, по Вашему мнению, в лабораториях, располагающих электронными микроскопами?

10. Каковы основные недостатки электронного микроскопа, которым Вы располагаете?

## ОТВЕТЫ НА АНКЕТУ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

### I

На основании опыта разработки электронных микроскопов типа ЭМ-3 и проведенных в последнее время исследований я в своем ответе ограничусь лишь рассмотрением вопросов, наиболее близких мне как в области исследования, так и в области конструирования.

С помощью электронного микроскопа мне приходилось в последнее время проводить исследование тонких слоев, полученных вакуумным испарением.

Для ряда металлов и солей электронномикроскопическое исследование таких слоев позволяет установить зависимость величины кристалликов конденсата от рода и температуры подложки, давления, скорости испарения, количества конденсата и т. д.

При проведении исследований применялись как прямые методы исследования, так и косвенные. В первом случае, при более тонких образцах исследовались непосредственно сами слои, а во втором случае — отпечатки, полученные со слоев большой толщины. Благодаря этому удается проследить за изменением структуры тонких слоев, толщина которых мо-

жет изменяться в широком диапазоне: от нескольких десятков ангстрем до нескольких микрон.

При проведении исследования тонких слоев ряда солей мы с успехом применяем, уже в течение значительного времени, методы однократных кварцевых и оксидноалюминиевых отпечатков.

Достоверность результатов электронномикроскопических исследований для достаточно тонких слоев подтверждалась идентичностью микрофотографий, полученных в проходящих электронных лучах, с микрофотографиями отпечатков с этих же слоев, а при толстых слоях хорошим совпадением микрофотографий отпечатков с одних и тех же образцов, полученных разными методами.

При исследовании структуры тонких слоев весьма существенными оказываются дополнительные сведения, получаемые из электронографических исследований. Последние позволяют определять кристаллографическую природу конденсата, ориентацию кристалликов, составляющих слои, и изменения в составе, происходящие в результате того или

инного способа получения слоя или его обработки. В ряде случаев оказывается полезным также и применение рентгеновского структурного анализа.

При исследованиях обычно пользовались ускоряющими напряжениями в 40—50 кВ. Применялись увеличения в диапазоне 5000—12000 раз. Рабочими увеличениями были увеличения порядка 6000. Эти условия обеспечивали получение высокого процента снимков с хорошей контрастностью и разрешением.

При необходимости получить большое поле зрения мы применяли увеличения от 250 до 1100 (для микроскопа ЭМ-3). При этом не возникало необходимости в непрерывном переходе к таким малым увеличениям, тем более что в обычных условиях минимальное увеличение микроскопа составляет всего 2000, т. е. сравнимо с оптическим.

Ограниченная потребность в малых увеличениях и в особенности в «непрерывности» перехода от малых увеличений к большим совершенно не оправдывает усложнения конструкции микроскопа в связи с требованием обеспечения перехода от больших увеличений к малым без нарушения вакуума.

На вопрос о том, какой тип микроскопа лучше всего подходит для исследований — электростатический или магнитный — следует ответить таким образом: тот, который хорошо работает, стабилен и несложен в эксплуатации; система его оптики имеет для «потребителя» второстепенный характер.

Габаритность приборов — весьма условное понятие, так например, электронный микроскоп ЭМ-3 занимает площадь примерно в два раза меньшую, чем так называемый малогабаритный микроскоп НИИ-МЭП, хотя собственно микроскоп ЭМ-3 в два раза больше, чем прибор НИИ-МЭП. Помимо того, что сегодня мало, может оказаться завтра большим.

Исходить следует из разрешающей способности, которая необходима для проводимых исследований, и того,

какими возможностями исследования обладает тот или иной прибор.

В этом плане представляются необходимыми несколько типов приборов: упрощенные, недорогие приборы с разрешением 200—100Å и приборы более сложные с разрешающей способностью до 40—20Å, при большом диапазоне рабочих увеличений.

С этой же точки зрения следует рассматривать и вопрос об универсальном приборе. Универсальные приборы в том виде, в каком это предусматривается в анкете, имеют смысл только для лиц, их разрабатывающих, которые, исследуя лабораторные приборы большой гибкости и возможностей, получают исходные данные для новых разработок в области микроскопии.

Выпуск серийных «универсальных» приборов, о которых говорится в анкете, вряд ли может быть оправдан; найдутся лишь отдельные научные учреждения, где эти приборы смогут быть в достаточной мере использованы.

Существенными ограничениями являются также большая стоимость прибора и необходимость иметь обслуживающий персонал весьма высокой квалификации.

Название «универсальный» пришивалось за границей электронным микроскопам в основном из рекламных и патентных соображений. Опыт других областей приборостроения показал, что «все универсальные» приборы не оправдывают себя и работают всегда неполноценно.

По моим представлениям, «универсальность» серийного прибора должна определяться возможностью проведения в таком приборе: а) исследований в проходящих лучах; б) стереосъемки объектов и в) исследования методом дифракции электронов. Последнее весьма существенно для целого ряда исследований, а конструктивные изменения немалого усложняют конструкцию прибора.

Канд. физ.-мат. наук В. Н. ВЕРЦНЕР

## II

В Московском энергетическом институте имени В. М. Молотова работы по электронной микроскопии ведутся с 1945 г. на микроскопе типа ЭМ-100. Проводимые работы можно разбить на две категории: работы по исследованию различных объектов с помощью электронного микроскопа и работы, в которых микроскоп используется как прибор, дающий мономатический пучок лучей, поддающийся широкой регулировке по скорости, интенсивности, углу и т. д. К последним относится исследование рассеивания электронов при прохождении через тонкие слои, исследование фотографического действия пучка электронов, дифракция поочередно летящих электронов и некоторые другие. В этих исследованиях электронно-оптические свойства прибора обуславливали значительное улучшение качества эксперимента, предоставляя возможности, которые нельзя получить на другого типа приборах. Так например, при исследовании прохождения электронов через тонкие слои оказывалось возможным предварительно просмотреть исследуемый слой при больших увеличениях, чтобы убедиться в его однородности. К этой же категории можно отнести исследование с помощью электронного пучка магнитных и электрических микрополей. Результаты этих работ опубликованы в периодической печати.

Исследование объектов нами производится, главным образом, в порядке помощи другим институтам и организациям, не имеющим электронных микроскопов, но заинтересованных в его применении. Наиболее важными из этих работ являлись: исследование исходных продуктов и поверхностей твердых сплавов (совместно с ВНИИТС); исследование исходных продуктов (сырья) и поверхностей керамических изделий (совместно с Институтом стройкерамики) и ряд других работ.

Электронный микроскоп позволяет значительно расширить границы исследований за пределы оптического микроскопа. Так например, приме-

нение электронного микроскопа для исследования микротвердости позволило применить этот метод к исследованию очень твердых материалов<sup>1</sup>.

Основные методические трудности возникают при косвенных методах исследования. Главной трудностью здесь является получение для различных объектов с первого раза вполне доброкачественного отпечатка. Обычно для каждого нового объекта приходится разрабатывать свою методику приготовления объекта и получения отпечатка. Возникают также трудности и при прямых методах. Так например, при исследовании порошков наибольшую трудность представляет разбить конгломераты на отдельные частицы.

Косвенные методы при всех видах исследования будут необходимы. Даже для тех объектов, которые можно непосредственно исследовать на просвет, косвенный метод позволяет выяснить, какие изменения происходят с объектом в электронном микроскопе.

Наиболее удачными являются методы одноступенчатых кварцевых отпечатков и коллоидных отпечатков, оттененных хромом. Последний метод очень прост, не требует помещения исследуемого образца в вакуум и при небольших увеличениях (примерно до 10—15 тыс. раз) вполне себя оправдывает.

Достоверность результатов достигается многократными исследованиями одного и того же объекта, а еще лучше одного и того же места.

В большинстве случаев результаты, полученные с помощью электронного микроскопа, необходимо сопоставлять с данными, полученными другими методами исследований, — рентгенографией, электронографией, спектроскопией и другими.

По техническим характеристикам установки около 64% всех исследований за последнее время приходится на 56 кВ и 36% на 72 кВ. Выбор

<sup>1</sup> М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Известия АН СССР, ОТН, 11 (1950).



напряжений определяется характером исследуемого объекта и, главным образом, его толщиной. При более высоких напряжениях объекты ведут себя более устойчиво (пленки меньше рвутся) и кажутся более прозрачными. Контраст при 72 кВ вполне достаточен для большинства объектов. Исследования, проведенные при 72 и 56 кВ проходили бы с потерей качества, а некоторые были бы вообще невозможны. Возникает необходимость в более высоких напряжениях (хотя бы до 150 кВ).

Большинство снимков сделано при увеличениях от 7 до 12 тыс. раз. Менее 10% снимков увеличиваются дальше оптическим путем до 30 тыс. раз. Большими увеличениями пользоваться не приходилось. Это объясняется спецификой исследуемых объектов.

Ощущается настоятельная потребность в возможности постепенного перехода от оптических (800 раз) к сверхоптическим увеличениям без нарушения вакуума, а также и к дифракционным исследованиям. Особенно остро ощущается необходимость в таком переходе после опыта работы на микроскопе, обладающем всеми этими возможностями (УЭМ-100). Переход от малых увеличений к большим позволяет вначале получить представление об общей картине объекта, а затем исследовать отдельные его участки при больших увеличениях. При исследовании объектов со сложной, крупнокристаллической структурой, на микроскопе без широкого изменения диапазона увеличения приходится прибегать к отнимающему много времени методу панорамной съемки. При этом представление об общей картине получается после составления панорамы. На микроскопе УЭМ-100 исследовалась вначале общая картина, а затем все интересующие участки при большом увеличении, что позволило сократить время исследования одного объекта во много раз.

Возможность получения дифракции с исследуемого объекта без разборки колонны микроскопа открывает широкие возможности для исследователя. В частности, всегда

можно проконтролировать исследуемый участок методом дифракции и убедиться при прямых методах исследования, что он относится по своей структуре к приготовленному объекту, а не является случайным загрязнением.

Сказать что-либо о разнице между магнитными и электростатическими микроскопами очень трудно, так как у нас нет опыта работы с электростатическими микроскопами. Важны эксплуатационные показатели — устойчивость изображения, простота настройки и управления и т. д. Вид оптики существенной роли не играет.

Для большинства исследований, проводимых в нашей лаборатории, достаточно разрешаемое расстояние 50—70 Å (коллоидные препараты не исследовались).

Наибольшее распространение получили и получают в дальнейшем электронные микроскопы просвечивающего типа. Этот микроскоп следует дополнить специальными приставками для эмиссионных исследований, исследований на отражение и дифракционных исследований с широкими углами.

По нашему мнению, должен производиться серийный выпуск универсальных электронных микроскопов на 100—150 кВ и малогабаритных на 50 кВ. Более высоковольтные микроскопы на 450—750 кВ должны выпускаться единицами, по специальным заказам.

В лаборатории электронной микроскопии минимум вспомогательной аппаратуры сводится к следующему: установка для вакуумного напыления, биологический микроскоп, прибор ПМТ-3 с фотоприставкой, установка для ультразвукового диспергирования.

Основные недостатки микроскопа ЭМ-100 следующие: фотокамера на одну пластинку; невозможность изменения увеличения в большом диапазоне и перехода к дифракционным исследованиям без впуска воздуха; неудобный в работе стереопатрон.

*Доцент кафедры физики Н. Г. СУШКИН*  
(Московский энергетический институт  
им. В. М. Молотова)

## III

1. В области изучения фазовых превращений электронный микроскоп дал возможность в значительной степени раскрыть картину начальных стадий распада в сплавах на алюминиевой основе [1, 2] и в магнитных сплавах альни [3, 4] и магнико [5].

С помощью электронного микроскопа можно наблюдать начальные стадии распада, которые удавалось обнаружить только путем анализа аномального рассеяния рентгеновских лучей. Электронный микроскоп имеет перед этим методом ряд преимуществ. Если в отношении обнаружения выпавших частиц минимальных размеров и их структуры электронный микроскоп уступает рентгеноструктурному анализу, то в отношении обнаружения минимального количества частиц, обнаруживаемых по размерам в электронном микроскопе, чувствительность электронно-микроскопического метода несравненно выше. Электронный микроскоп во многих случаях дает возможность определить форму и размеры выпадающих частиц, их расположение и ориентировку относительно фигур травления, блоков мозаики и субмикромозаики и границ зерен.

При исследовании старения ряда алюминиевых сплавов удалось установить размеры и форму выделяющихся частиц при естественном и искусственном старении, распределение этих частиц по объему сплава и роль мозаики в этом распределении. Удалось также установить ориентировку частиц относительно кристаллической решетки матрицы и обнаружить тонкую структуру частиц, появляющихся при искусственном старении.

При исследовании структуры сплавов альни и магнико, соответствующей различным значениям коэрцитивной силы, удалось определить размеры и форму частиц, проследить, как меняются размеры и форма частиц в процессе отпуска и отжига закаленных и обработанных на максимальную коэрцитивную силу образцов. Было обнаружено, что в

сплавах альни и магнико распад происходит уже во время закалки. Аналогичное явление было обнаружено у сплавов Al-Cu (4% Cu) и Al-Ag (10% Ag). Это дает основание предполагать, что в ряде случаев закалка сплавов дает только частично закаленное состояние. Для практики очень важно знать степень закалки, так как от нее зависят результаты последующего отпуска сплавов.

Результаты исследования указанных сплавов дали возможность высказать гипотезу о кинетике образования и роста частиц новой фазы. Сущность этой гипотезы заключается в следующем. В начале распада образуются частицы новой фазы (а возможно, и новых фаз в случае сплавов альни и магнико), которые отличаются как по структуре, так и по составу от частиц стабильной фазы конечного распада. Эти частицы когерентно связаны с матрицей. При этом предполагается, что эти частицы имеют структуру, сходную со структурой матрицы, и состав промежуточный или переходный от состава матрицы к частицам стабильной фазы. Благодаря этому между частицами и матрицей в самом начале распада не возникает больших напряжений. А если это так, то частицы новой фазы могут иметь в начале распада равноосную или близкую к ней форму. Дальнейший распад заключается не только в появлении новых частиц, но и в перераспределении концентрации компонентов между возникшими уже ранее частицами и матрицей, при этом состав и структура частиц приближается к составу и структуре стабильной фазы выделения. Появление новых частиц и изменение в процессе распада их природы по составу и структуре позволяют правильно понять и изменение свойств сплавов в процессе этого распада. На основе этой гипотезы нами было дано объяснение природы коэрцитивной силы в сплавах альни и магнико. Аномальные свойства, наблюдаемые в процессе старения в таких сплавах,

как Al-Cu (4% Cu), повидимому, также легче понять с точки зрения высказанной гипотезы.

В результате перераспределения концентрации компонент и приближения выделившихся частиц по структуре к структуре стабильной фазы напряжения между матрицей и этими частицами возрастут. Эти напряжения носят анизотропный характер. Дальнейший распад сплава приводит к образованию частиц неравноосной формы.

Неравноосные частицы на ранних стадиях их образования во всех исследованных нами сплавах имеют тонкую структуру, т. е. состоят из отдельных частиц. На основании наблюдаемой тонкой структуры можно сделать предположение, что рост пластинчатых и пруткообразных выделений происходит подобно начальным стадиям упорядочения, т. е. путем образования антифазных областей и их слияния в процессе распада.

При исследовании с помощью электронного микроскопа сплавов Fe-Ni-Al различного состава [4] было показано, что необходимым условием для возникновения высококоэрцитивного состояния является преобладание в сплавах NiAl-фазы.

С помощью электронного микроскопа были получены новые данные о структуре стали. Удалось подтвердить, что троостит принципиально не отличается от перлита [6, 7] и имеет аналогичное пластинчатое строение. Было показано [8], что низкотемпературный (200°) отпуск углеродистой стали приводит к выделению карбидов пластинчатой формы, а высокотемпературный отпуск — к исчезновению выделений пластинчатого характера. Наблюдавшаяся пластинчатость выделений карбидной фазы при низких температурах отпуска согласуется с результатами рентгенографических исследований [9]. С помощью электронного микроскопа более детально удалось проследить изменения структуры стали в процессе ее отпуска и изотермического распада [8]. До сих пор в достаточной мере еще не использован электронный микроскоп для изучения старения железа и отпуска

стали при температурах порядка 100° и ниже.

Применение электронного микроскопа дало возможность обнаружить тонкую структуру следов скольжения в деформированных кристаллах алюминия [10, 11]. Было обнаружено, что след скольжения обычно состоит из ряда тонких равноотстоящих одна от другой «линий» или субмикроскопических следов скольжения. Ширина этих «линий» примерно равна 200—250 Å, следовательно, они являются зонами локализации деформации конечной ширины.

Расстояние между «линиями» примерно равно 200—250 Å. При всех исследованных деформациях порядок этих величин сохраняется. Приближенная величина абсолютного сдвига для отдельной «линии» скольжения 150—200 Å. Отсюда можно сделать предположение, что скольжение по атомным плоскостям происходит на величину порядка параметра решетки.

2. Из приведенных выше примеров видно, что электронный микроскоп можно и следует применять для изучения тонкой структуры металлов и сплавов. Его применение является желательным для изучения начальных стадий фазовых превращений в сплавах мозаичной структуры и структуры деформированных металлов.

3. Принципиальных трудностей для исследования металлов и сплавов с помощью электронного микроскопа нет. Для успешного применения электронного микроскопа в этой области необходимо хорошо знать методы исследования и уметь правильно расшифровать электронные снимки.

4. Известно, что прямыми методами можно исследовать тонкие металлические пленки, дымовые налеты и мелкодисперсные вещества. Задача изучения сплошных макроскопических объектов прямыми методами достаточно удовлетворительно еще не решена. Хотя некоторые современные микроскопы и имеют приспособления для получения электронных снимков на отражение, но

эти снимки обладают низкой разрешающей способностью, а изображение деталей объекта искажено.

В настоящее время косвенные методы исследования металлов достаточно хорошо разработаны. Эти методы многочисленны и разнообразны. Наиболее простыми, дающими достаточно удовлетворительные результаты, являются методы коллоидных и формваровых отпечатков. Наилучшие результаты дают методы кварцевых отпечатков и оксидных пленок. Последними методами удается почти полностью использовать разрешающую способность электронного микроскопа. Методы двойных отпечатков, например полистиролокварцевый, более сложный, на мой взгляд, особых преимуществ перед методами коллоидных и формваровых отпечатков (когда в последних случаях используется оттенивание) не имеют. Метод кварцевых отпечатков, вероятно, применим к любым объектам. Метод оксидных пленок является лучшим для исследования алюминия и сплавов на алюминиевой основе и дает хорошие результаты для никеля никельсодержащих сталей. В последнее время этот метод разработан для меди [12] и железа [13]. Метод оксидных пленок является наилучшим, когда эти пленки аморфные или не обнаруживают своей структуры в электронном микроскопе.

В случае, когда отпечатки или пленки «не имеют» структуры, т. е. являются аморфными, достоверность результатов наблюдения в электронном микроскопе не ниже, чем в световом. Вид структурных составляющих в сплавах, достаточно крупных для электронного и светового микроскопа, одинаков на электронных и световых снимках и по размерам и по форме. В случае метода оксидных пленок удается наблюдать на снимках не только следы выделившихся частиц, но и сами частицы (повидимому, окислившиеся). При этом форма, размеры и расположение частиц и их следов совпадают. Это подтверждает достоверность результатов.

5. Для изучения фазовых превращений в сплавах сочетание элек-

тронномикроскопического метода с другими и в первую очередь с рентгеноструктурным анализом необходимо. При изучении начальных стадий распада особенно целесообразно сочетание электронной микроскопии с методом анализа аномального рассеяния рентгеновских лучей.

Исследования, проведенные только с помощью электронного микроскопа, бесспорно могут дать много интересных и ценных сведений по тем или иным вопросам. Сочетание электронномикроскопического метода с другими увеличит достоверность и обусловит большую законченность исследования.

6. В нашей лаборатории имеется электронный микроскоп, рассчитанный на одно напряжение в 50 кв. Работаем мы при электронном увеличении в 7000 и в дальнейшем с полученных негативов получаем дополнительно увеличенные снимки от 21 000 до 100 000. При увеличении 7000 освещенность визуального экрана яркая, экспозиция снимков обычно не превышает секунды. Это дает возможность при нормальной работе электронного микроскопа получать снимки высокого качества. Такие снимки (вернее негативы) при дополнительном увеличении до 100 000 диаметров не дают заметного размытия деталей исследуемого объекта.

В электронном микроскопе очень желателен диапазон увеличений от оптических до сверхоптических без нарушения вакуума. При этом желательно, чтобы при малых увеличениях поле зрения было значительным.

Для наших целей необходим электронный микроскоп с максимально возможной разрешающей способностью. Наилучшее разрешение в настоящее время дают матинтные просвечивающие электронные микроскопы. Было бы очень желательно иметь электронный микроскоп, дающий возможность надежно получать снимки с разрешающей способностью в 10—20 Å.

Так называемые малогабаритные электронные микроскопы по сравнению с крупногабаритными, повидимому, достоинств не имеют; площадь

они занимают примерно ту же, что и современные универсальные микроскопы.

7. В настоящее время, повидимому, желательна разработка всех типов электронных микроскопов.

8. Современный универсальный электронный микроскоп должен обладать следующими возможностями: исследования объектов на просвет, получения стереоскопических и дифракционных снимков, изменения скорости электронов, помещения нескольких образцов (5—10) в микроскоп и получения большого количества снимков без нарушения вакуума.

Микроскоп, в котором будет предусмотрено получение снимков на отражение, исследование объектов с использованием эмиссии, изменение температуры и давления, будет сложен, и эксплуатация его затруднится. Такое усложнение, вероятно, может привести и к снижению разрешающей способности микроскопа.

В настоящее время наиболее важным является вопрос дальнейшего увеличения разрешающей способно-

сти электронных микроскопов и возможности исследования более толстых объектов.

В лабораториях, располагающих электронным микроскопом и занимающихся изучением структуры металлов и сплавов, должна быть установка для рентгеноструктурного анализа, металлмикроскоп, бинокулярный микроскоп, набор печей, приборы для измерения твердости и микротвердости, увеличитель на большие увеличения, вакуумная установка, полировальный и шлифовальный станки, аналитические весы и другое оборудование.

10. Основные недостатки электронного микроскопа, на котором мы работаем, следующие: 1) кассета рассчитана на малое количество кадров (всего пять); 2) в микроскоп одновременно можно помещать только один образец; 3) неудобство перехода от сверхоптических увеличений к оптическим; 4) малое поле зрения при оптических увеличениях; 5) длительность откачки пластинок.

Н. Н. БУЙНОВ

(Уральский филиал Академии наук СССР)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, Доклады АН СССР, LXXIV, 4, 707, (1950); LXXIV, 5, 929 (1950).
2. А. Геизлер и Келлер, Металл. Текнолоджи, 11, 1700 (1944); 13, 2108 (1946).
3. Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, Доклады АН СССР, LXXIX, 1, 69 (1951).
4. Ю. А. Скаков, Доклады АН СССР, LXXIX, 1, 77 (1951).
5. Н. Н. Буйнов и В. В. Ключин, Доклады АН СССР, LXXX, 5, 739 (1951).
6. Зворыкин, Мортон, Рамберг и др. Электронная оптика и электронная микроскопия (на англ. языке) (1945).
7. Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, Заводская лаборатория, XV, 2, 167 (1949).
8. Р. М. Леринман, В. Д. Садовский и А. М. Полякова, Известия АН СССР, серия физическая, XV, 3, 387 (1951).
9. М. П. Арбузов, Журнал технической физики, 19, 1119 (1949).
10. М. В. Якутович, Э. С. Яковлева, Р. М. Леринман и Н. Н. Буйнов, Сборник, посвященный 70-летию А. Ф. Иоффе, 366, изд. АН СССР (1950).
11. Р. Хайденрайх и др., Журнал оф Эплайд Физикс, 18, 1029, (1947).
12. Ю. М. Кушнир и Л. И. Землянова, Заводская лаборатория, XVI, 3, 325 (1950).
13. Журнал оф Эплайд Физикс, 22, 10, 1295 (1951).

## IV

1. Электронный микроскоп применяется нами для исследования структуры тонких слоев, фотокатодов и поверхностей электродов, подвергнутых воздействию газового разря-

да. При работе прямым методом и методом одноступенчатых кварцевых отпечатков были получены следующие новые результаты: а) локальная зависимость структуры слоев

толщиной от  $20 \text{ \AA}$  до  $1 \text{ м}$  от скорости испарения металла (для сурьмы, серебра); б) установлено различие между структурой кислородно-цезиевых, сурьмяно-цезиевых и висмута-цезиевых катодов, обнаружена связь между структурой катода и его чувствительностью; выяснен характер изменения структуры в процессе изготовления какого-либо из указанных видов катодов; в) выявлены структурные изменения на поверхности электродов из различных металлов, подвергнутых воздействию разряда.

Все эти результаты нельзя было получить при помощи оптического микроскопа, так как размеры элементов структуры близки к предельно разрешаемому расстоянию электронного микроскопа ( $100\text{--}200 \text{ \AA}$ ).

2. В настоящее время основной трудностью является отсутствие метода отпечатков с более высоким разрешением (менее  $100 \text{ \AA}$ ), недостаточно высокий вакуум в микроскопе, исключающий в некоторых случаях возможность применения прямого метода.

3. В работе необходимо применять как прямые, так и косвенные методы. Лишь такое сочетание может приблизить к получению достоверных результатов. Прямой метод позволяет более эффективно использовать разрешающую силу микроскопа. Однако при очень тонких объектах (более  $200\text{--}300 \text{ \AA}$ , в зависимости от исследуемого вещества) воздействие пучка вносит изменения в объект. Косвенный метод обладает более низким разрешением, но в большинстве случаев не искажает объекта. К сожалению, до сих пор нет детального исследования по вопросу о правильности воспроизведения деталей рельефа различными видами отпечатков. Достоверность полученных результатов может быть подтверждена в каждом отдельном случае воспроизводимостью результатов при большем числе опытов и использованием других методов исследования. Опыт работы показы-

вает, что один и тот же вид отпечатков может при одних исследованиях правильно воспроизвести структуру, а в других исказить ее.

4. Нам представляется, что нет такой области, где можно было бы ограничиться только электронномикроскопическими исследованиями. При наших исследованиях параллельно с электронным микроскопом используются оптический и электронографический методы исследования. Рентгеновский метод применить не удалось.

5. Большинство исследований проводится при напряженности  $75\text{--}100 \text{ кв}$  и при электроннооптических увеличениях  $12000$ . При исследовании высокодисперсной структуры применяется последующее оптическое увеличение в  $3\text{--}6$  раз.

Применение напряжения до  $100 \text{ кв}$  связано с тем, что толщина одноступенчатых кварцевых отпечатков, преимущественно применяемых в наших исследованиях, не ниже  $300 \text{ \AA}$ . При исследовании сильно разрыхленных поверхностей толщину пленок приходится увеличивать. Лишь при исследовании тонких металлических слоев порядка  $50\text{--}200 \text{ \AA}$  качественное изображение можно получить и при напряжении  $50\text{--}60 \text{ кв}$ .

Безусловно, почти всегда желательно иметь возможность наблюдать изображение в широком диапазоне увеличений от оптических до сверхоптических, при этом с достаточно малыми интервалами изменений. Отсутствие такой возможности, как показал ряд экспериментов, может привести к неправильной интерпретации, особенно когда затруднено использование оптического микроскопа. Возможность получения широкого диапазона увеличений и соответственно широкого диапазона полей зрения заменяет трудоемкий панорамный метод.

Применять увеличения больше чем  $12000$  в большинстве случаев нецелесообразно, так как с этим связано увеличение электронной нагрузки на объект и последующее его искажение. Тем более, что, применяя лупу с увеличением  $2\text{--}2,5$ , можно

наблюдать изображение в микроскопе с увеличением 30 000, не подвергая объект разрушению.

Все исследования проводятся на магнитном микроскопе. Они могли бы быть выполнены на электростатическом микроскопе, если бы последний давал стабильное изображение при тех же увеличениях и скоростях.

В случае, когда применяется метод отпечатков, достаточно разрешаемое расстояние в 60—100 Å. При прямом методе, например при исследовании тонких слоев, желательно иметь разрешаемое расстояние в 20—30 Å.

6. В дальнейшем должны совершенствоваться в первую очередь просвечивающие микроскопы. Эмиссионные микроскопы могут пока иметь ограниченную область применения, особенно вследствие недостаточного вакуума ( $10^{-4}$  мм рт. ст.).

7. Универсальный микроскоп должен позволять: а) исследовать объекты на просвет в широком диапазоне увеличений, причем изменение увеличений не должно быть связано с нарушением вакуума в микроскопе; б) получать дифракционное и темнопольное изображение того же участка объекта, также без прерыва в работе микроскопа (желательно не только в проходящем, но и в отраженном пучке); в) получать стереоснимки. Фотокамера должна быть многозарядной с удобным размером пластинок (6×9 или 3×4,5). Вакуумная система должна обеспечить быстрое достижение вакуума не выше  $10^{-4}$  мм рт. ст. Своевременной является разработка камеры, позволяющей помещать объект в атмосферу газа при давлении 1—2 мм рт. ст., и отдельного приспособления для киносъемки процессов. Последнее необходимо не во всех областях исследований.

Важность осуществления перечисленных выше требований, особенно

пунктов а' и б', проверена нами на опыте эксплуатации универсального электронного микроскопа УЭМ-100, обладающего многими из этих свойств. Наличие широкого диапазона увеличений и полей зрения позволило обнаружить дендриты в объекте при малом увеличении (~1000 раз), в то время как при большом увеличении то же изображение представляется в виде отдельных стержней (2—3 в поле зрения), разделенных большими промежутками. Далее, при исследовании состаренных сплавов, когда к отпечатку прилипают отдельные выделившиеся частицы, возможность получить электрограмму с того же участка облегчает расшифровку природы прилипших частиц. Наконец, перемещением апертурной диафрагмы в горизонтальной плоскости можно также получить и темнопольные изображения объектов, что особенно важно для выяснения природы объекта — определения кристаллического или аморфного его состояния.

8. Характер аппаратуры зависит от характера задач, стоящих перед лабораторией. Общая вспомогательная аппаратура должна состоять из вакуумной установки для препарирования (типа ВУП). Для металлографических лабораторий необходим металлмикроскоп, прибор ПМТ-3, гидравлический пресс для получения отпечатков.

Для химических лабораторий необходима звуковая или ультразвуковая установка для диспергирования. Для биологических лабораторий необходим микротом.

9. Недостатками микроскопа ЭМ-100 являются: однозарядная камера, узкий диапазон увеличений, несовершенная вакуумная система, отсутствие возможности одновременно получать электрограмму с исследуемого участка объекта.

## V

1. Электронный микроскоп применяется нами для исследования структуры стали. Для облегчения расшифровки получаемых электронных микрофотографий составлен альбом основных структур стали, полученных с помощью электронного микроскопа с различных слепков.

В результате исследований было показано, что продукты распада однородного аустенита при температурах ниже  $550^\circ$  имеют пластинчатое строение; зерно феррита имеет блочное или пластинчатое строение; мартенситный кристалл («игла») состоит из небольших кристалликов пластинчатой формы; границы зерна феррита имеют особое строение, резко отличное от строения границ зерна аустенита; продукты распада мартенсита имеют пластинчатое строение и др.

Однако основным направлением наших исследований являлась разработка методов электронномикроскопического анализа, главным образом освоение и сравнение различных способов приготовления слепков, разработка методов приготовления и травления шлифов и т. д. и установление принципов расшифровки электронномикроскопического изображения структуры.

2. Электронный микроскоп в области металловедения должен иметь такое же применение, какое получил в настоящее время оптический микроскоп, т. е. быть средством металлографического анализа. В первую очередь он должен применяться для изучения таких структур, дифференциация которых не может быть произведена оптическим микроскопом из-за недостаточной его разрешающей способности. Сюда следует отнести решение вопросов, связанных с выяснением природы превращения аустенита в промежуточной области, изучение строения мартенсита, изучение процесса отпуска, в особенности при низких температурах, исследование ранних стадий старения, изучение строения отдельных зерен металлов и сплавов (мозаичность их структуры),

изучение природы границ зерна и ряд других вопросов.

3. Широкое распространение электронной микроскопии в настоящее время тормозится сложностью техники приготовления объектов исследования, сложностью обслуживания электронных микроскопов и отсутствием специализированных организаций по их наладке и юстировке. Кроме того, широкое применение электронного микроскопа затрудняется отсутствием обстоятельных работ по технике исследования, подробных описаний устройства и правил эксплуатации электронного микроскопа, детального описания вспомогательного оборудования, атласа типовых структур, принципов расшифровки электронных микрофотографий.

4. В металловедении прямые методы исследования имеют ограниченное распространение и применяются главным образом при изучении формы отдельных частиц (карбиды в стали, выделяющиеся фазы в других сплавах и т. д.). Они являются весьма существенным дополнением при изучении структуры стали и других сплавов и позволяют составить иногда более определенные представления.

В электронной микрофотографии металлов преимущественное применение имеют косвенные методы, при которых исследуется слепок, снятый с травленной поверхности шлифа. Из большого числа разработанных косвенных методов мы считаем целесообразным применять для исследования алюминиевых сплавов метод оксидных пленок, а для стали — двухступенчатый полистиролокварцевый метод и метод лаковых слепков с отделением желатиной и оттенением тяжелыми металлами. Двухступенчатый полистиролокварцевый метод целесообразно применять в случаях, когда допускается нагрев до  $160^\circ$  и применение давления до  $300 \text{ кг/см}^2$ . Кварцевые слепки, получаемые таким методом, дают контрастное изображение и имеют разрешающую



способность порядка  $75\text{Å}$ , что соответствует полезному увеличению 30 000. При применении лаковых слепков разрешающая способность существенно уменьшается.

Вопрос о разрешающей способности электронного микроскопа при применении различных слепков требует особого рассмотрения.

Имеющиеся сведения относительно искажения структуры, происходящего при отделении полистиролового отпечатка от образца, в нашей практике не подтверждаются. В случаях, когда нагрев до температуры  $160^\circ$  недопустим, например при изучении строения неотпущенного мартенсита, мы считаем целесообразным применять лаковые слепки, отнесенные тяжелыми металлами.

Одноступенчатый метод приготовления кварцевых слепков, с нашей точки зрения, уступает двухступенчатому вследствие меньшей разрешающей способности и применимости его лишь в случае отделения с помощью травления.

Мы считаем, что результаты, получаемые с помощью электронного микроскопа, при условии правильного использования существующей техники исследования, являются достоверными. Об этом свидетельствует сравнение структуры стали, выявляемой электронным и оптическим микроскопом при одинаковом увеличении.

5. Применение электронного микроскопа при решении металлургических проблем обязательно должно дополняться другими методами исследования.

В первую очередь электронномикроскопическое исследование должно сопровождаться параллельным изучением структуры с помощью оптического микроскопа. Иначе возникают большие затруднения в расшифровке полученной картины. При исследовании структуры стали необходимо проводить измерение твердости, весьма целесообразно дополнять исследование рентгеноструктурным анализом, изучением магнитных и электрических свойств, дилатометрическим

анализом, исследованием теплопроводности и, в особенности, электронографическим анализом. Совершенно очевидно, что нет необходимости одновременно применять все перечисленные методы. Вопрос выбора дополнительных методов анализа должен решаться в зависимости от конкретного содержания подлежащих разрешению задач.

6. Электронномикроскопические исследования проводятся нами на микроскопе, имеющем ускоряющее напряжение 50 кВ. Нам кажется, что для изучения структуры стали при существующей технике приготовления объектов для микроскопического исследования это напряжение вполне достаточно. Толщина слепков (от 200 до  $600\text{Å}$ ), изготавливаемых различными способами, позволяет получить при указанном выше ускоряющем напряжении необходимую освещенность флуоресцирующего экрана. Дальнейшее увеличение толщины слепка приведет к уменьшению разрешающей способности. Разрешаемое расстояние, которое можно получить при электронномикроскопическом исследовании с помощью слепков, составляет более  $75\text{Å}$ , поэтому нет особой необходимости в применении более высоких ускоряющих напряжений.

При исследовании структуры металлов и сплавов применяемое увеличение должно находиться в пределах до 30 000. Как показывает опыт нашей работы, непосредственное фотографирование в электронном микроскопе целесообразно производить на относительно малых увеличениях 3000—5000, а предельное увеличение получать фотографически.

Применение устройства, которое позволило бы получать увеличение от пятисот до нескольких тысяч без нарушения вакуума мы считаем весьма полезным. Было бы желательно при снижении увеличения иметь возможность увеличить поле зрения.

7. Для электронномикроскопических исследований непрозрачных

объектов необходимо разрабатывать отражающие электронные микроскопы.

8. Весьма желательно, чтобы электронный микроскоп позволял проводить изучение объектов в отраженных электронных лучах, изменять температуру объекта в широких пределах, применять исследование с помощью дифракции электронов, изменять среду, окружающую изучаемый объект, производить киносъемку, получать стереоснимки и проводить определение размеров отдельных структурных составляющих. Электронный микроскоп также должен иметь устройство для калибрования его увеличения.

9. В случае исследования структуры металлов и сплавов лаборатории, наряду с электронным микроскопом, должны иметь биологический и металлографический микроскопы, приборы для измерения

твердости и микротвердости, стереометр, вакуумные установки для напыления кварца и оттенения тяжелыми металлами, прессы для приготовления полистироловых отпечатков, электролитические установки для травления и электролитического разделения фаз, устройства для приготовления шлифов и установки для безокислительной термообработки.

10. Основными недостатками электронного микроскопа, имеющегося в нашей лаборатории, являются: сложность электрической схемы питания, в которой часто возникают мелкие неисправности, сложность центрирования и наладки оптической системы, несовершенство приспособления для стереоскопических снимков.

*Проф. докт. техн. наук А. П. ГУЛЯЕВ  
и инж. А. И. ГАРДИН*

(Всесоюзный научно-исследовательский  
инструментальный институт)

*А. И. КРОХИНА, К. А. МИЧУРИНА, Г. В. СПИВАК, И. А. ШЛЫГИНА,  
Е. И. КУЛАГИНА, Е. Л. МАЛКИНА и Ц. В. ВОСКОБОДНИК*

## ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА

(Московский государственный университет)

Целью настоящего исследования была разработка методики изучения порошков вольфрама при помощи электронного микроскопа.

Исследование порошков вольфрама с помощью электронного микроскопа сопряжено с большими методическими трудностями при подготовке объекта. Это объясняется необходимостью учитывать целый ряд особенностей как самого порошка, так и методов его диспергирования, нанесения на пленку-подложку и крепления частиц порошка к ней.

В качестве примера, иллюстрирующего важность тщательной обработки методики исследования, служит явление формирования игл

между частицами вольфрамового порошка, наблюдаемого в электронном микроскопе. Наличие этих игл ошибочно может быть приписано естественному состоянию порошка. Иногда при помещении порошка на пленку без его предварительного перетирания, взмучивания и крепления можно под воздействием электронного пучка наблюдать рост игл в течение первых 20—40 сек. С течением времени рост игл постепенно замедляется.

На рис. 1 показан контур порошка вольфрама. Снимок сделан в начальный момент просмотра в электронном микроскопе. На рис. 2 показан этот же контур порошка



Рис. 1. Контур порошка вольфрама. Объект приготовлен без предварительной обработки порошка, сухой порошок нанесен насыпью.  $\times 14\,000$



Рис. 2. Образование игл на контуре порошка вольфрама (рис. 1) под действием электронного пучка в течение 40 сек.  $\times 14\,000$

при интенсивном иглообразовании. Иглы выросли во время просмотра в результате взаимодействия электронного пучка с порошком вольфрама. Снимок сделан после пребывания порошка в течение 10 сек под электронным лучом.

### Методика приготовления объекта

Исследуемые вольфрамовые порошки представляют собой легко разрушающиеся комочки, образующиеся в результате автокоагуляции твердых частиц порошка под действием молекулярных сил сцепления.

Комкообразная структура порошков затрудняет наблюдение частиц вольфрама в электронном микроскопе, так как в таком состоянии наблюдаемые частицы не имеют правильной формы, соответствующей истинной форме частиц вольфрамового порошка. Эти скопления не пригодны также для наблюдения ввиду больших их размеров. Поэтому изучение порошка вольфрама с помощью электронного микроскопа требует специальной подготовки объекта.

Для приготовления объекта необходимо разукрупнить комочки без нарушения формы и размеров отдельных частиц порошка, а также связать частицы с бесструктурной подложкой.

Нами было испытано несколько методов разделения скоплений порошков: 1) простое механическое взбалтывание, 2) перетирание в ступке, 3) воздействие ультразвуковыми колебаниями. Оптимальной методикой разукрупнения оказалось перетирание порошка в ступке с последующим воздействием на него ультразвуковых колебаний.

Несколько миллиграмм порошка помещается в агатовую ступку с обезвоженным винным спиртом и перетирается в течение 20—30 сек. Затем эта масса переносится в специальную пробирку с тонким дном. Через веретенное масло ко дну стеклянной пробирки передаются колебания ультразвуковой частоты (около 690 кГц) от кварца. Ультразвуковые колебания интенсивно-

взмучивают и перемагнивают порошок. Поэтому объект нашего исследования во время взятия пробы находится весь во взвешенном состоянии. Процесс взмучивания длится 5—6 мин. Описываемый метод весьма удобен при исследовании металлических частиц, обладающих большим удельным весом.

**Приготовление объекта на коллодной подложке**

Для приготовления коллодной пленки-подложки каплю 1%-ного раствора нитроклетчатки в амилацетате размазывают ровным краем стекла по чистой шлифованной



Рис. 3. Вольфрамовый порошок с алюминиевой присадкой. Легкие частицы порошка уносятся растекающейся каплей спирта.  $\times 3000$

стеклянной поверхности. После высыхания амилацетата на поверхности стекла образуется пленка из тонкого слоя коллодия толщиной около сотен ангстрем.

Во время взмучивания порошка ультразвуковыми колебаниями пипеткой отбирают 3—4 капли спирта со взвешенными частицами и быстро переносят на поверхность стекла, покрытого тонким слоем коллодия. При этом капля спирта с частицами растекается по поверх-

ности коллодия. Спирт смачивает коллодий и обеспечивает крепление объекта к пленке. Высушенная пленка разрезается на квадратики со стороной 3 мм и отделяется от стекла в дистиллированной воде.

Следует иметь в виду, что после помещения капли спирта со взвесью на пленку коллодия растекание по подложке происходит в течение некоторого времени. При этом мелкие частицы, которые осаждаются медленнее, смываются растекающейся каплей спирта на край коллодной пленки, нанесенной на поверхность стекла. Это явление иллюстрируется рис. 3. Такая же фракционность при нанесении объекта наблюдается и для других, более легких частиц, содержащихся в порошке и отличающихся от частичек металлического вольфрама формой и плотностью.

Эта особенность в приготовлении объекта описанным методом должна быть учтена в работе, т. е. необходимо просматривать различные участки коллодной пленки с нанесенным на нее порошком.

**Приготовление объекта на кварцевой подложке**

Кварцевая пленка обладает извесным преимуществом по сравнению с коллодной. Она обеспечивает большую контрастность изображения и позволяет рассматривать объект при большей плотности электронного пучка, что весьма важно при применении диафрагм малых полей зрения, т. е. при больших увеличениях. Поэтому для наблюдения частиц порошка с размерами порядка сотых долей микрона в качестве подложки используется кварцевая пленка. Проба в этом случае также берется в процессе взмучивания порошка ультразвуковыми колебаниями и быстро переносится на чистую полированную поверхность стекла. После испарения спирта на стекле остаются частицы порошка. На такую поверхность кварц наносится обычным

способом<sup>1</sup>. На образовавшуюся в процессе распыления кварцевую пленку методом растекания наносится также пленка коллодия (раствора нитроклетчатки в амилаце-

плотных зерен металлического вольфрама.

Описанная методика взмучивания и крепления объекта дает возможность получать надежные данные



Рис. 4. Фотографии порошка вольфрама с кремнещелочной присадкой.  $\times 3000$

тате) для упрочнения кварцевой пленки.

Кварцевая пленка отделяется от стекла вместе с частицами порошка и другими включениями, не являющимися металлическим вольфрамом. Отделение можно проводить как в воде, так и с помощью желатины<sup>2</sup>.

Кварцевая пленка вместе с коллодиевой вылавливается на сеточку в 200 меш. После высушивания двухслойная пленка на сеточке опускается в амилцетат, в котором слой коллодиевой пленки растворяется, и на сеточке остается чистая кварцевая пленка с частицами порошка.

Приготовленный таким методом объект просматривается в электронном микроскопе ЭМ-100. Этот прибор дает возможность работать «на просвет», что позволяет обнаружить в составе порошков наличие полупрозрачной среды, отличающейся от

о форме и размерах частиц, а также о промежуточных продуктах, содержащихся в металлическом порошке.

Применив данную методику, мы установили, что даже самые маленькие частицы металлического вольфрамового порошка имеют форму правильных кубов (рис. 4, а и б), а не шестигранных, как предполагали Брохин и Бурсук<sup>2</sup>.

Форму правильных кубов обнаружили частицы всех просмотренных нами вольфрамовых порошков независимо от присадочного материала и технологического процесса их получения.

Методика приготовления объекта вольфрамовых порошков может быть использована для электронномикроскопического исследования и других порошковых объектов. Она особенно существенна для порошковых объектов, имеющих большой удельный вес.

<sup>1</sup> И. Г. Сушкин, Электронный микроскоп, Гостехиздат (1949).

<sup>2</sup> И. С. Брохин и Л. М. Бурсук, Заводская лаборатория, XVI, 11, 1331 (1950).

Д. С. ШРАЙБЕР

## ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СЕРИЙНОЙ ПРОДУКЦИИ ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ<sup>1</sup>

Нами рассматриваются вопросы, связанные с применением импульсного и резонансного методов ультразвуковой дефектоскопии в заводских условиях для контроля качества ответственной продукции.

### Импульсный метод отражения

Основы метода отражения, использующего импульсное излучение, предложенное для целей ультразвуковой дефектоскопии проф. С. Я. Соколовым [1], и преимущества этого метода перед теньвым подробно излагались нами ранее [2].

Импульсный ультразвуковой дефектоскоп 86ИМ-2, выпускаемый нашей промышленностью, широко внедрен, и в настоящее время накоплен большой опыт его эксплуатации.

Дефектоскоп 86ИМ-2, блок-схема которого приведена на рис. 1, работает на частотах 0,7; 1,4 и 2,8 мГц.

Выбор рабочей частоты зависит в основном от: чистоты обработки поверхности; наличия в металле мелкой рассеянной пористости (литье); наличия структурных составляющих, резко отличающихся по волновому сопротивлению от основы, например графит в чугунах, свинец в свинцовистой бронзе и др. Чем выше частота, тем более мел-

кие дефекты и неоднородности могут быть обнаружены, но с повышением частоты затрудняется ввод УЗК в металл и увеличивается поглощение их в металле. Кроме того,

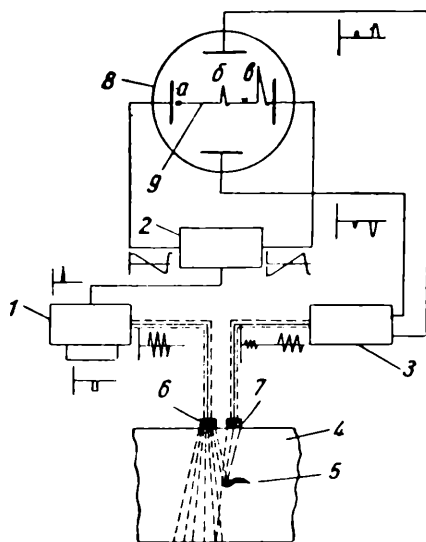


Рис. 1. Скелетная схема импульсного ультразвукового дефектоскопа 86ИМ-2:

1 — генератор импульсов; 2 — генератор развертки; 3 — приемно-усилительный тракт; 4 — контролируемая деталь; 5 — дефект; 6 — излучающая головка; 7 — приемная головка; 8 — осциллограф; 9 — наблюдаемая на экране картина; а — начало развертки; б — пик сигнала

<sup>1</sup> Работа по созданию аппаратуры и методики и по широкому внедрению ее в производство проводилась под руководством автора статьи группой работников научно-исследовательских институтов и конструкторского бюро (Г. М. Кунявский, Г. В. Пророков, Ю. В. Ланге, Б. Г. Голодаев, В. Л. Брагашев, В. П. Уфтижанинов, Л. А. Аузин, А. М. Пятых), в теснейшем творческом содружестве с работниками заводов (Я. А. Рублев, Л. Я. Пищик, М. П. Иванов, В. П. Строганов, И. М. Мухин, Б. В. Певзин, Б. И. Симановский, В. З. Захаров, А. М. Аносов, О. Г. Морозов и др.). Серийное производство аппаратуры освоено заводом.

часто неоднородности металла, не являющиеся основанием для отнесения его к браку (например мельчайшие поры и шлаковые включения), при достаточно высоких частотах дают сигналы, затрудняющие расшифровку показаний.

При выборе частоты можно руководствоваться данными, приведенными в таблице.

Иногда возникает необходимость повысить разрешающую силу дефектоскопа. Это может быть сделано за счет снижения его пробивной способности уменьшением дли-

| Частота<br>мгц | Металлы                                                                 | Необходимая обработка поверхности                                         |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 2,8            | Стали, алюминиевые и магниевые сплавы, подвергшиеся обработке давлением | Соответствующая чистовой обточке на токарном станке ( $\nabla \nabla 4$ ) |
| 1,4            | Литые стали, алюминиевые и магниевые сплавы, латуни                     | Может быть несколько грубее ( $\nabla 3$ )                                |
| 0,7            | Чугуны, бронзы и некоторые специальные стали                            | Соответствующая $\nabla 2$ .                                              |

тельности рабочего импульса. В приборе предусмотрена работа с импульсом продолжительностью 2 и 5 мксек.

Частота следования импульсов может регулироваться ступенчато (250 и 1000 имп/сек) и плавно.

Повышение частоты следования увеличивает яркость картины на экране. Однако иногда могут возникнуть помехи реверберационного характера (перемещающиеся по развертке «пики» и дрожание картины на экране), и понижение частоты следования в этих случаях весьма полезно.

В дефектоскопе предусмотрена регулировка уровня отсечки шумов, снижающая усиление слабых сигналов и, тем самым, убирающая с картины на экране мелкие пики, являющиеся не сигналами от дефектов, а отражениями от структурных неоднородностей или же возникающие в результате прохождения УЗК по слою контактной смазки.

В условиях производства часто бывает необходимо получить объективный фотодокумент наблюдаемой на экране картины. Это осуществляется с помощью фотоприставки. Когда фотоприставкой не пользуются, она на шарнире откидывается кверху. Фотографирование производится двухобъективным зеркальным аппаратом «любитель» на пленку размером  $6 \times 6$  см. Во время экспозиции фотографируемая картина видна на матовом стекле фотоаппарата.

Максимальная длительность развертки в дефектоскопе составляет 1600 мксек., что соответствует мак-

симальной глубине прозвучивания металла (сталь, алюминий) 5 м. Этот предел, однако, может быть значительно повышен путем весьма несущественных изменений в схеме — запаса усиления в приборе для этого достаточно.

Поверхности детали, с которых предполагается проводить прозвучивание, следует обработать примерно под  $\nabla \nabla 4$ , что соответствует чистовой обточке на токарном станке. Перед контролем следует тщательно протереть поверхность или, при необходимости, промыть бензином.

В качестве контактной среды применяются: трансформаторное масло, глицерин, веретенное масло, автол, оловяннокадмиевая амальгама (10% Sn; 5% Cd; остальное ртуть). Лучшие результаты получаются при применении трансформаторного масла. При более грубой обработке поверхности следует применять более вязкие масла. Оловяннокадмиевая амальгама дорога и вредна для здоровья, поэтому ее следует применять только в крайних случаях, когда нельзя поверхность исследуемого металла обработать чище, чем под один треугольник. Кроме того, эту амальгаму нельзя применять при контроле деталей из алюминиевых и магниевых сплавов, так как эти металлы разрушаются под ее воздействием. Контактная смазка наносится тонким слоем. Слишком толстый слой смазки может вызвать появление ложных сигналов вследствие распространения по нему УЗК.

При исследовании деталей или заготовок сложной формы контроль

может быть проведен по участкам, представляющим собой элементы простой формы. При этом для проведения тщательного контроля может оказаться необходимым изготовление нескольких пар различных искательных головок специально для данной детали.

Поскольку ультразвуковым методом лучше выявляются дефекты, расположенные перпендикулярно или почти перпендикулярно направлению прозвучивания, то для полного контроля нужно вести прозвучивание в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Однако этого можно избежать, если тщательно изучить технологию детали, исследовать ее макроструктуру, установить на макрошлифах типичное

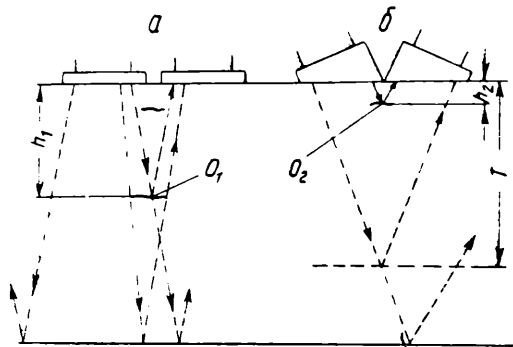


Рис. 2. «Мертвая зона», затрудняющая выявление близлежащих дефектов:

*a* — при работе прямыми головками; *б* — при работе наклонными головками

расположение и распределение дефектов и связь ориентировки дефектов с направлением волокна в металле (деформированном).

Наиболее легко выявляются дефекты, расположенные достаточно глубоко в изделии. Выявление близлежащих дефектов затруднено наличием так называемой «мертвой зоны» под поверхностью ввода УЗК. Из схемы рис. 2, *a* видно, что при пользовании прямыми искательными головками ближайший дефект, который может быть обнаружен, расположен в точке  $O_1$ , определяемой углом расхождения, зависящим от диаметра кварцевой пластинки и частоты УЗК. Практически для частот порядка 2,5 мГц и диаметра пластины ~20 мм расстояние до  $h_1$  точки  $O_1$  составляет около 50 мм,

что и является мертвой зоной для данного случая. Уменьшить мертвую зону можно, применив наклонные искательные головки (рис. 2, *б*). В этом случае точка  $O_2$ , соответствующая расположению ближайшего выявляемого дефекта, значительно приближается к поверхности ввода УЗК. Однако при этом следует учесть, что максимальная толщина контролируемого изделия не может превышать размера  $T$ , так как от граней изделия, лежащих на большем расстоянии, не может быть получен донный сигнал.

Практически при пользовании головками с наклоном  $15^\circ$  мертвая зона  $h_2$  составляет 10—12 мм, а максимальная толщина прозвучиваемого изделия  $T = 150—200$  мм. Если применить в искательных головках пластины в форме квадрата или круга со срезанным сегментом, то при угле наклона  $6^\circ$  и применении «механической задержки» можно свести мертвую зону к 4 мм и менее при максимальной глубине прозвучивания около 1 м.

Наличие мертвой зоны приводит к необходимости проведения контроля на ранних стадиях обработки детали, когда припуски достаточно велики. Это целесообразно и с экономической точки зрения.

Мертвую зону нельзя «обойти» применением последовательного прозвучивания изделия в противоположных направлениях. Дефекты, расположенные вблизи «донной» поверхности изделия, также не могут быть обнаружены — этому препятствует величина разрешающей силы самого прибора и электронно-лучевой трубки.

Уверенно разрешаются на экране пикоты от дефектов, расположенных на расстоянии от донной поверхности, превышающем 5% толщины изделия, в ином случае пикот от дефекта сливается на экране с донным пикотом. Здесь сказывается уже не геометрия УЗК, а главным образом длительность импульса, подающегося на пластины осциллоскопа.

Длительностью импульса определяется также величина мертвой зо-



ны в дефектоскопе, работающем на одну искательную головку, в которой одна и та же кварцевая пластина поочередно выполняет функции излучателя и приемника.

Дефект может быть обнаружен лишь в том случае, если отраженный от него сигнал приходит на искательную головку после прекращения импульса, во время паузы.



Рис. 3. Импульсный ультразвуковой дефектоскоп 86ИМ-3, позволяющий осуществлять работу на две и на одну искательную головку

Если длительность импульса  $\tau$  мксек, а скорость распространения УЗК в металле  $v$  мм/сек, то величина мертвой зоны при работе на одну головку может быть вычислена из выражения:

$$L_{\text{мм}} > \frac{\tau v}{2}$$

Так как импульс длительностью менее 1 мксек использовать в дефектоскопе трудно, минимальная мертвая зона для металла с  $v = 6000$  м/сек составит около 3 мм.

Работа с одной головкой в ряде случаев представляет преимущества, так как при этом отсутствуют ложные сигналы вследствие неаккуратного нанесения контактной смазки, более удобен контроль тел вращения, упрощается работа оператора. Однако иногда более целесообразно работать с двумя головками, так

как при подборе их взаиморасположения можно выявлять дефекты, которые не обнаруживаются одной головкой, а также в случае необходимости можно работать теневым методом.

Возможность работать и с одной и с двумя головками предусмотрена в дефектоскопе 86ИМ-3, общий вид которого показан на рис. 3. Этот прибор отличается от описанного выше наличием четвертой рабочей частоты, равной 4,5 мГц, обеспечивающей, в случае необходимости, повышенную чувствительность.

В условиях массового контроля серийной продукции особенное значение приобретают надежность и воспроизводимость результатов, их объективность и правильная оценка. В этом отношении импульсный ультразвуковой метод должен быть еще значительно усовершенствован.

Суждение о наличии дефекта производится по косвенному показателю — форме осциллограммы на экране, не имеющей однозначной связи с размерами и видом дефекта. Форма этой осциллограммы зависит от тщательности работы оператора. Нарушение правильного положения искательных головок, нарушение правильной смазки изделия, недостаточное прижатие головок, приводящее к ухудшению или нарушению акустического контакта, пропуск момента появления отражения от

дефекта — все это / может / иметь место при недостаточной квалификации оператора или вследствие его невнимательности<sup>2</sup>.

В результате подобных нарушений режима контроля наблюдается совершенно недопустимый разброс в проценте брака однотипных деталей при контроле их различными операторами.

Создание стандартных условий контроля предусматривает исключение влияния субъективных факторов на результаты контроля. Для этого прижатие головок к детали вручную заменяется механическим с помощью пружинных держателей, отрегулированных на определенную силу прижима. Относительное перемещение головки и детали механизмуется. Кинематика этого перемещения определяется формой и размерами изделия (поступательно-возвратное движение, вращение). Необходимо лишь обеспечить прохождение всей поверхности изделия с «шагом» между дорожками, рассчитанным на прозвучивание без пропусков (для частоты 2,5 мГц и пьезокварцевых пластин диаметром 20 мм шаг ~ 4 мм). Для сигнализации появления пика от дефекта, а также для сигнализации уменьшения амплитуды донного сигнала используется автоматический сигнализатор дефектов, выполненный в виде приставки, подключающейся к дефектоскопам 86ИМ-2 или 86ИМ-3 (показан на рис. 3 справа).

При появлении на развертке левее донного сигнала пика, превышающего по высоте заданный уровень (этот уровень можно регулировать в сигнализаторе в широких пределах), срабатывает реле, включающее световой указатель «дефект» и одновременно — звуковой сигнал или какой-либо исполнительный механизм, останавливающий механизм перемещения и отмечающий дефектное место. Точно так же при снижении амплитуды донного сигнала ниже заданного регулируемого уровня

включается световой указатель «донный сигнал» и другой звуковой сигнал и останавливается движение детали.

Ручки, регулирующие уровни срабатывания автомата, расположены на передней панели прибора, которая после установки уровней закрывается крышкой так, что для оператора остаются доступными лишь выключатели и окошки световых сигналов. Применение автоматического сигнализатора дефектов существенно повышает надежность, объективность и производительность контроля, позволяя получать воспроизводимые результаты, пригодные для оценки выявленных дефектов.

Надежность результатов контроля подтверждается обычно в начале работы путем разрезки нескольких деталей в соответствии с показаниями дефектоскопа и оценки вскрытых дефектов. В дальнейшем браковка может производиться только по показаниям дефектоскопа.

Необходимо не только обнаружить и зафиксировать дефект — надо также, учитывая условия работы контролируемой детали, оценить его опасность и вынести суждение о возможности браковки детали.

Например, если деталь в работе подвергается значительным переменным нагрузкам, то тончайшая поверхностная трещина (и даже глубокая риска), особенно при ориентировке ее перпендикулярно направлению растягивающих напряжений, является концентратором напряжений, резко снижает прочность деталей и может представлять большую опасность, чем трещина более значительных размеров, расположенная в глубине сечения детали (в особенности, при ориентировке вдоль растягивающих напряжений). С другой стороны, если деталь в работе подвергается только статическим нагрузкам, то дефекты, являющиеся концентраторами напряжений, менее опасны, особенно для пластичных металлов, и основную роль играют дефекты, заметно уменьшающие действующее сечение детали. В этих условиях глубоко расположенная раковина

<sup>2</sup> На это указывает также Михайлов [3], делая однако при этом неправильный вывод о невозможности механизации контроля.

или зона флокенов обычно более опасна, чем небольшой дефект на поверхности.

Опыт показывает, что применяемый метод оценки дефекта по высоте пика на экране дефектоскопа не может быть признан надежным. Высота пика определяется общим количеством энергии упругих колебаний, отраженных поверхностью дефекта и дошедших до приемной искательной головки. Количество этой энергии зависит от коэффициента отражения УЗК на поверхности дефекта, от «ширины раскрытия» дефекта (т. е. от его размера в направлении прозвучивания), от кривизны поверхности дефекта.

Кроме высоты пика следует оценить также протяженность дефекта путем отметки на поверхности ввода УЗК границ площади, внутри которой наблюдается появление пика от дефекта. Несложные геометрические построения показывают, что вследствие расхождения пучка УЗК площадь, отмечаемая на поверхности ввода УЗК, больше действительной площади дефекта, причем искажение размеров возрастает с увеличением глубины залегания дефекта.

Для дефектов определенного вида, залегающих примерно на постоянной глубине (случай вполне

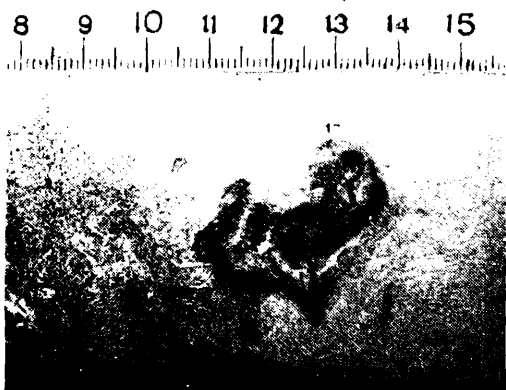


Рис. 4. Раковина в стальной детали

реальный при массовом контроле однотипных деталей), можно подобрать условия, при которых промер

площади дефекта дает близкие к истине результаты. Для этого при нанесении на поверхности ввода



Рис. 5. Глубоколежащие трещины в стальной детали

УЗК контура площади регистрируются пики высотой не ниже некоторой заданной.

При установлении методики определения размеров и вида дефекта необходимо сочетать ультразвуковой контроль с просвечиванием рентгеновскими или гамма-лучами, а также с магнитным или люминесцентным методами.

Импульсным ультразвуковым методом хорошо выявляются раковины (рис. 4), внутренние трещины (рис. 5), расслои (рис. 6). Чувствительность метода настолько высока, что можно обнаружить весьма малые неоднородности.

На рис. 7 показан «брусочек» с дефектом, вырезанный из забракованной детали и исследованный, как описано выше. Виден контур дефекта, нанесенный кернением. Он хорошо совпадает с истинным, обнаруженным после излома бруска по дефекту.

Ультразвуковой метод позволяет обнаружить зоны рекристаллизации. Колебания в сильной степени рассеиваются крупнозернистым металлом, в результате чего происходит

большая потеря энергии и на экране резко уменьшается высота донного сигнала вплоть до полного его пропадания (при отсутствии пика от де-

По степени рассеивания УЗК можно оценить величину зерна, однако, как нами уже указывалось [4], следует учитывать при этом



Рис. 6. Расслон в стальной детали.  $\times 1$

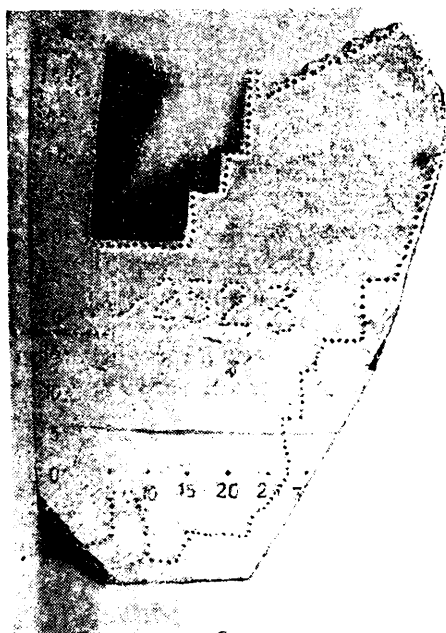


Рис. 7. Крупный расслон в массивной стальной детали. Слева — контур дефекта, намеченный на поверхности детали по показаниям дефектоскопа

фекта). Если донный сигнал пропадает, но на экране виден пик от дефекта, то это значит, что дефект достаточно велик и перекрывает весь пучок УЗК, идущий от излучателя. Если не ставится задача выявления крупнозернистых зон, а требуется лишь обнаруживать нарушения сплошности, то при наличии крупного зерна следует понизить рабочую частоту УЗК.

влияние анизотропии упругих свойств, которая также приводит к сильному рассеиванию УЗК.

Пример зоны рекристаллизации, выявленной ультразвуковым методом, приведен на рис. 8.

Большой практический интерес представляет контроль стыковых сварных соединений. Как известно, рентгеновскими и гамма-лучами уверенно выявляются лишь дефекты

объемного характера (раковины, скопления пор) и только в случае, если толщина изделия позволяет это; трещины и непровар выявляются только при условии достаточного раскрытия их и ориентировки вдоль

циальные искательные головки, в которых кварцевые пластины наклонены под значительным углом. При соответствующем выборе материала для искательной головки (скорость распространения УЗК



Рис. 8. Зона крупнозернистости в стальной детали.  $\times 1$

направления просвечивания. С помощью УЗК можно выявлять именно такие дефекты, которые не поддаются обнаружению рентгеновскими и гамма-лучами. Однако обычный импульсный ультразвуковой метод может быть применен для контроля сварного шва только в случае, если к торцевым поверхностям детали можно приложить искательные головки, ввести УЗК в направлении, перпендикулярном шву, и получить отраженный сигнал от дефектов (трещины, непровар). Если такой возможности нет, то применять обычный импульсный метод нельзя, так как наличие валика усиления на незачищенном шве не позволяет надежно вводить УЗК.

Для контроля сварных соединений применяется метод преломленного луча, предусматривающий ввод УЗК в изделие в направлении, почти параллельном его поверхности. При этом УЗК отражаются от дефектов шва примерно в обратном направлении и отраженный сигнал может быть принят искательной головкой.

Для осуществления метода преломленного луча применяются спе-

циальные искательные головки, в которых кварцевые пластины наклонены под значительным углом. При соответствующем выборе материала для искательной головки (скорость распространения УЗК в нем должна резко отличаться от скорости распространения их в исследуемом металле) ультразвуковой луч при входе в металл сильно преломляется, направляясь в сторону сварного шва, и достигает его часто после многократных отражений от граней изделия. Отраженный от дефекта луч после такого же сильного преломления выходит из изделия и попадает на искательную головку.

Работа по методу преломленного луча связана с рядом особенностей, осложняющих контроль и снижающих его чувствительность. Эти особенности метода не учтены в некоторых иностранных работах [5], авторы которых пытались решить задачу контроля сварного шва, исходя из элементарных, чисто геометрических построений.

К этим особенностям прежде всего относится трансформация УЗК при вводе их в металл со значительным наклоном. Вместо одних продольных колебаний, излучаемых искательной головкой, в металле возникают продольные и поперечные колебания, распространяющие-

ся с различными скоростями (поперечные примерно вдвое медленнее) и поэтому преломляющиеся под разными углами (рис. 9).

Вследствие столь значительной разности скоростей, углы преломления для продольных и поперечных колебаний также резко различны (для продольных — угол больше), и можно подобрать условия,

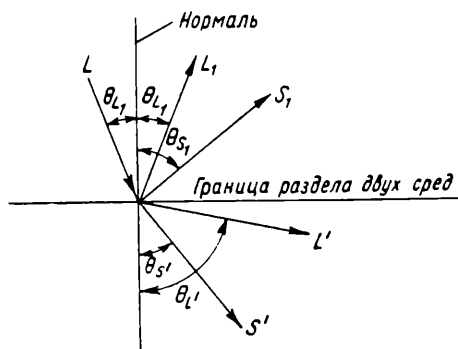


Рис. 9. Схема трансформации упругих волн при наклонном падении на границу раздела двух сред:

$L$  — падающая волна:  $L_1$  — отраженная продольная;  $S_1$  — отраженная поперечная;  $L'$  — преломленная продольная;  $S'$  — преломленная поперечная

при которых продольные колебания будут претерпевать полное внутреннее отражение, а в изделии будут распространяться только поперечные.

Таким образом, отражение от дефекта в сварном шве может быть получено либо обоими видами волн, либо одними поперечными. В первом случае возникают затруднения в расшифровке картины, наблюдаемой на экране прибора, так как приходится различать пики, появившиеся в результате отражения продольных и поперечных волн. Различная скорость распределения этих волн, различные углы преломления и, следовательно, различная длина пути их в металле приводят к тому, что на экране видны два пика. При этом, как правило, пик от поперечных колебаний виден правее пика от продольных, однако возможен случай, когда в результате отражения поперечных колебаний от неоднородности в основном металле изделия (не имеющей отношения к сварному шву) пики будут видны

в обратной последовательности или даже накладываться один на другой. Во втором случае для получения достаточно большого угла преломления поперечных волн следует для искательной головки специально подбирать материал с малой скоростью распространения УЗК и выбирать угол наклона кварцевой пластины.

Следующей особенностью, затрудняющей работу по методу преломленного луча, является необходимость непрерывного контроля надежности акустического контакта, поскольку «донного сигнала» в обычном понимании этого слова получить нельзя. Работа без индикатора акустического контакта весьма ненадежна и может привести к пропуску опасного дефекта.

Осуществление контроля акустического контакта возможно при использовании искательных головок специальной конструкции при правильном расположении их в процессе прозвучивания. Например, при работе с двумя искательными головками, что при контроле сварного шва часто дает ряд преимуществ, головки более целесообразно располагать одна за другой на одной линии, перпендикулярной шву.

Третьей особенностью, с которой необходимо считаться при исследовании сварных швов и оценке реальной чувствительности метода, является структурная неоднородность сварной зоны, приводящая к заметному рассеиванию УЗК и к понижению чувствительности метода.

При применении метода преломленного луча большую роль играет конфигурация самого шва и его выполнение. Различные наплывы и неровности могут иметь участки поверхности, отражающие УЗК в направлении искательных головок, что приведет к появлению ложных сигналов.

Неудобством метода преломленного луча является также невозможность точного определения координат дефекта, что объясняется влиянием ориентировки дефекта на длину пути отраженных УЗК.

Возможны случаи, когда два дефекта, расположенных на одинаковом расстоянии от искательных головок, но различно ориентированные, отражают УЗК таким образом,

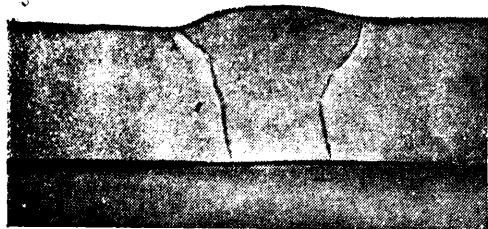


Рис. 10. Трещина у сварного шва, выявленная ультразвуковым методом (макрошлиф.  $\times 1$ )

что время от посылки импульса до его приема становится резко различным и соответствующие пики на экране появляются на значительном расстоянии один от другого.

Хотя ультразвуковой контроль методом преломленного луча сложен, тем не менее в ряде ответственных случаев контроль этот бесспорно целесообразен и является единственно возможным для обнаружения трещин, непроваров, раковин, скоплений пор и других де-



Рис. 11. Непровары, выявленные ультразвуковым методом (макрошлиф.  $\times 1$ )

фектов в сварных соединениях значительной толщины. На рис. 10 и 11 приведены типичные дефекты сварки, выявленные при таком контроле.

Метод преломленного луча может быть использован для выяв-

ления поверхностных (часто весьма опасных) трещин, ориентированных перпендикулярно поверхности изделия и не обнаруживаемых обычным импульсным методом, вследствие чего, как правило, требуется сочетание ультразвукового контроля с магнитным (если это позволяет материал изделия). В этом направлении перспективы применения метода преломленного луча весьма значительны.

### Резонансный метод

Резонансный метод с успехом применяется для решения ряда актуальных задач, как-то: измерение толщины металла при одностороннем доступе, определение разностенности труб и листов, выявление расслоев в листах, контроль биметалла, контроль качества пайки, контроль качества склейки металла с неметаллическими материалами и т. д.

Резонансный метод основан на изменении режима работы излучающего УЗК пьезопреобразователя в момент возникновения стоячих упругих волн в металле.

Основным элементом резонансного ультразвукового дефектоскопа должен быть генератор с частотной модуляцией (в принципе аналогичный применявшемуся нами при разработке метода звуковой тени [4], когда изменение частоты было необходимо для избавления от стоячих волн, возникавших в отдельных сечениях контролируемого изделия).

На рис. 12 показан резонансный дефектоскоп, выполненный в виде приставки к импульсному ультразвуковому дефектоскопу 86ИМ-2. Такой дефектоскоп может быть оформлен и в виде самостоятельного прибора (приставка использует лишь осциллопическую часть дефектоскопа).

Скелетная схема дефектоскопа приведена на рис. 13.

Частотная модуляция в этом приборе осуществляется путем непрерывного вращения конденсатора переменной емкости с помощью не-

большого моторчика. Этот метод изменения частоты оказался наиболее простым и надежным. Желает

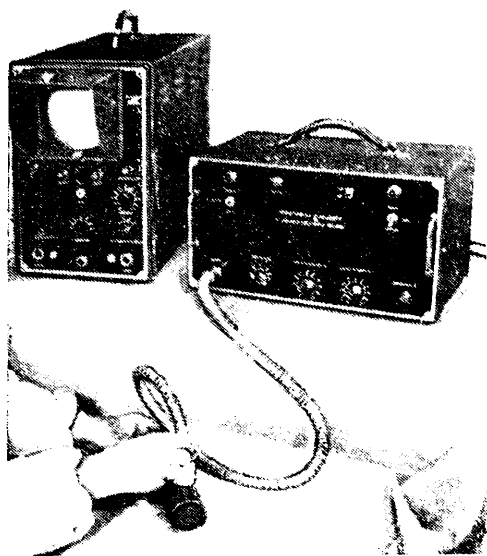


Рис. 12. Резонансный ультразвуковой дефектоскоп (приставка к импульсному дефектоскопу 86ИМ-2)

тельно лишь путем правильного выбора формы пластин конденсатора обеспечить линейность изменения частоты по времени; при этом шкала прибора получается равномерной.

Частота генератора в каждом диапазоне изменяется в определенных пределах, в соответствии с требуемой точностью измерений. Диапазоны подбираются в соответствии

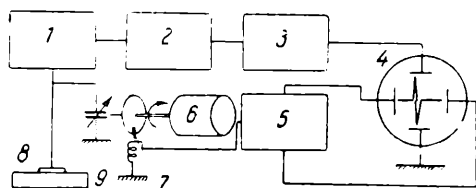


Рис. 13. Скелетная схема резонансного ультразвукового дефектоскопа:

1 — генератор с частотной модуляцией; 2 — фильтр; 3 — усилитель; 4 — электроннолучевая трубка; 5 — генератор разветки; 6 — мотор; 7 — магнит; 8 — кварц; 9 — деталь

с толщиной контролируемого изделия. Генератор возбуждает пьезопреобразователь, который через

контактную смазку вводит УЗК в металл.

В определенные моменты, когда частота излучаемых УЗК (основная или гармоника) является резонансной для данного сечения контролируемого изделия, в последнем возникают стоячие волны. При этом расход энергии на возбуждение колебаний в металле резко падает, что нарушает режим работы пьезопреобразователя. Это нарушение режима может быть зафиксировано различными индикаторами, например по изменению силы тока в анодной цепи генератора. В описываемом приборе индикатором является осциллоскоп; на экране его в момент возникновения стоячей волны виден пик, отмечающий изменение силы тока в анодной цепи генератора<sup>3</sup>.

Развертка осциллоскопа синхронизирована с вращением конденсатора так, что каждому обороту конденсатора соответствует один ход электронного луча на экране. Шкала, нанесенная на экран электроннолучевой трубки, позволяет отметить расстояние от начала развертки до пика и может быть градуирована в частотах или непосредственно в толщине металла. Однако градуировка эта будет действительна лишь для определенного металла. При работе с другим металлом, с иной скоростью распространения УЗК, градуировка изменится.

На шкале прибора частота понижается слева направо, что соответствует увеличению толщины в том же направлении.

Описываемый дефектоскоп рассчитан на контроль изделий толщиной от 0,5 мм и более. При этом до толщины 3 мм измерение произ-

<sup>3</sup> Вместо осциллоскопа могут быть использованы и другие индикаторы, например миллиамперметр, телефонная трубка [6]. При этом конструкция прибора упрощается и он становится более компактным (непрерывного вращения конденсатора не требуется — его можно вращать вручную, отпадает громоздкая осциллопическая часть), однако это упрощение получается за счет удобства работы и наглядности регистрации резонанса.



водится путем фиксирования резонанса на основной частоте.

На экране прибора наблюдается один пик, по положению которого определяется частота УЗК и толщина металла. Если же нужно измерить большую толщину, то отмечаются резонансы на гармониках. На экране видно несколько пиков (рис. 14), расположенных на шка-

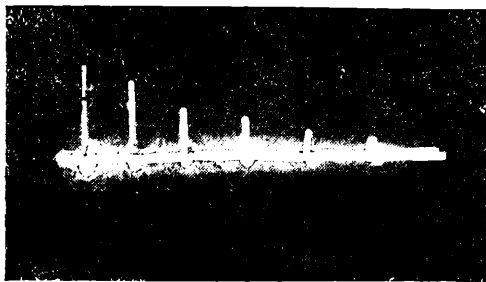


Рис. 14. Картина на экране резонансного дефектоскопа при резонансе на гармониках

ле в точках, соответствующих резонансам гармоник различных порядков.

Вычисление измеряемой толщины, если шкала градуирована в толщинах, производится по следующей формуле:

$$d = \frac{n \cdot D_1 \cdot D_2}{D_1 - D_2},$$

где  $D_1$  и  $D_2$  — отсчеты по шкале, соответствующие толщинам металла для любых двух, произвольно взятых пиков, а  $n$  — число промежутков между этими пиками.

Если шкала градуирована в частотах, то вычисление толщины производится по формуле:

$$d = \frac{v}{2(f_1 - f_2)},$$

где  $v$  — скорость УЗК в металле,  $f_1$  и  $f_2$  — отсчеты по шкале, соответствующие частоте колебаний для двух произвольно взятых пиков.

Если шкала градуирована в длинах волн, то применяется формула

$$d = \frac{n \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)},$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — соответственно длины волн, отсчитанные по положению двух пиков.

Для изделия плоскопараллельной формы таким методом можно измерять толщины примерно до 100 мм. Значительно осложняется контроль толстостенных изделий с криволинейной поверхностью. При работе с обычным пьезопреобразователем с плоской кварцевой пластиной, вследствие наличия расхождения пучка УЗК, наблюдается несколько стоячих волн, что приводит к появлению серии пиков на экране и затрудняет расшифровку картины. Следует при этом отметить, что эта расшифровка возможна только в приборе с осциллоскопическим индикатором.

Для работы с резонансным дефектоскопом поверхность изделия должна быть подготовлена так же, как и при работе с импульсным. Чувствительность резонансного дефектоскопа весьма высока, и при тщательной градуировке можно без труда отсчитывать сотые доли миллиметра при измерении толщин порядка миллиметров.

При контроле качества паяных соединений могут быть выявлены непропаянные зоны площадью от 1 см<sup>2</sup> и более, что в большинстве случаев является достаточным.

## Заключение

Ультразвуковая дефектоскопия в настоящее время получила всеобщее признание и широко применяется в контроле промышленной продукции. Однако применение ее будет еще большим после решения ряда задач, связанных с совершенствованием метода и расширением его возможностей. К числу таких задач следует отнести прежде всего возможность контроля изделий сложной формы и с необработанной поверхностью (частично эта задача уже решается), усовершенствование искательных головок (здесь многое могут дать пьезопреобразователи из титаната бария), дальнейшее сокращение мертвой зоны (пути ре-

шения этой задачи можно считать найденными) и, наконец, получение видимого изображения дефекта при

прозвучивании изделий, что значительно облегчит разбраковку изделий в производственных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Соколов, Заводская лаборатория, **IV**, 12 (1935).
2. Д. С. Шрайбер, Заводская лаборатория, **XIV**, 3 (1948).
3. Ф. М. Михайлов, Сталь, 10 (1951).
4. Д. С. Шрайбер, Заводская лаборатория, **XI**, 11—12 (1945).
5. А. Рэбкни, Велдинг, т. 18, № 5 и 6 (1950).
6. В. С. Соколов, Заводская лаборатория, **XVII**, 7, (1951).

*Ю. В. БОГОСЛОВСКИЙ, М. Р. ГУБАНОВА и А. С. МАТВЕЕВ*

### УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕФЕКТОСКОП УЗД-7 И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

(Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения)

В результате ряда работ по внедрению ультразвукового контроля металлических изделий, проведенных Отделом приборостроения ЦНИИТМАШ, было установлено, что импульсный ультразвуковой дефектоскоп легко обнаруживает основные дефекты металла (трещины, раковины, посторонние включения, пористость, ликвацию и т. д.). Однако при применении импульсного дефектоскопа обычной конструкции оказалось чрезвычайно затруднительным обнаруживать дефекты в сварном шве (без снятия его усиления), тонкие трещины, расположенные нормально к поверхности изделия, выявлять дефекты, лежащие непосредственно под этой поверхностью, и т. д. Эти задачи могут быть успешно решены применением наклонных пучков поперечных (сдвиговых) ультразвуковых волн, распространяющихся в изделии под определенным углом к его поверхности.

Схемы современных импульсных дефектоскопов разработаны достаточно хорошо и, несмотря на ряд конструктивных различий в отдельных узлах, в принципе имеют большое сходство. Возможности дефектоскопов в первую очередь определяются не отличиями в схеме, а ти-

пам и конструкцией пьезоэлектрических преобразователей (щупов), входящих в комплект аппаратуры. По этим соображениям, при создании новой модели ультразвукового дефектоскопа УЗД-7, разработанного в Отделе приборостроения ЦНИИТМАШ, основное внимание было обращено на разработку пьезоэлектрических щупов.

#### Щупы для получения продольных ультразвуковых волн

Проще всего возбудить в исследуемом материале продольные упругие колебания. Очевидно, поэтому щупы для получения продольных колебаний, направленных нормально к поверхности контролируемого изделия, получили наибольшее распространение.

При проектировании новых типов щупов продольных колебаний предусматривалась возможность их работы в двух вариантах схемы дефектоскопа — двух-<sup>1</sup> и однощуповой.

<sup>1</sup> Согласно установившейся терминологии, под двухщуповой схемой подразумевается схема дефектоскопа, в которой излучение и прием ультразвуковой энергии осуществляется с помощью двух отдельных пьезоэлектрических преобразователей. В однощуповой схеме функцию излучения и приема ультразвуковой энергии выполняет один общий пьезоэлектрический преобразователь.

Для этого нужно было предельно уменьшить начальный импульс, т. е. сделать щуп таким, чтобы энергия механических колебаний запасалась только непосредственно в пьезопластине (полезная энергия), а затухание свободных колебаний в щупе за счет электрического и механического демпфирования было бы столь большим, что практически вся энергия расходовалась бы за 3—4 полных периода колебаний.

Специально исследовался также вопрос о типе пьезоэлемента. До последнего времени в дефектоскопах использовались только пьезопластины кварца, обладающие высокими механическими свойствами. Для правильного согласования пластин кварца с электрической схемой необходимо иметь входную электрическую цепь с высоким импедансом, что в практических схемах дефектоскопов осуществить не удастся. Благодаря этому пьезоэлектрический щуп с применением пластин кварца работает как преобразователь электрических колебаний в механические и обратно с довольно низким к. п. д.

Значительно более высокий к. п. д. преобразования для реальных конструкций щупов можно получить, если применить вместо кварца новый пьезодиэлектрик — титанат бария, имеющий пьезоэлектрический модуль примерно в 100 раз больше, чем у кварца. Титанат бария имеет вполне достаточную твердость, хорошо противостоит износу и по этим показателям мало уступает кварцу. Стоимость пластин титаната бария значительно ниже стоимости кварцевых пластин. Из этих соображений пластины титаната бария используются нами во всех типах пьезоэлектрических щупов. Это позволило значительно упростить схему дефектоскопа, в частности, уменьшить число каскадов в приемном усилителе с пяти до трех, что облегчило регулировку усилителя и снизило требования к экранировке. Упростились требования к шлангам для щупов; вместо жесткого высокочастотного малоемкостного кабеля удалось применить очень удобный в работе типовой микрофонный кабель с хлорвиниловой рубашкой.

Щупы проектировались на рабочие частоты 2,5 и 0,8 мГц, оказавшиеся наиболее подходящими для контроля изделий различного типа.

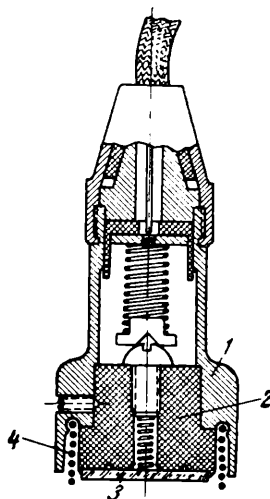


Рис. 1. Щуп открытой конструкции  
ЦНИИТМАШ

Новые щупы продольных колебаний с использованием пластин титаната бария разработаны в трех вариантах.

Щуп открытой конструкции (без донной чашечки) показан на рис. 1. Щуп состоит из корпуса 1, втулки 2, пьезоэлемента 3, пружины 4. При открытой конструкции щупа достаточное затухание пьезоэлемента достигается путем прижатия щупа к исследуемому изделию. Этого удастся добиться при условии, если втулка 2, к которой приклеен пьезоэлемент, выполняется из материала, сильно поглощающего ультразвуковую энергию. Электрический потенциал к наружной поверхности пьезопластины подводится через металлическую поверхность контролируемого изделия. Контакт щупа с изделием осуществляется с помощью пружины 4. Щупы подобного типа выполняются на две рабочие частоты ультразвуковых колебаний — 2,5 и 0,8 мГц. В первом случае применяются пластины титаната бария толщиной 1 мм и диаметром 12 мм, во втором — толщиной 3 мм и диаметром 18 мм.

Кроме щупов открытой конструкции, разработан тип закрытого щупа, показанный на рис. 2. Этот щуп представляет собой головку, легко надеваемую на соединительный

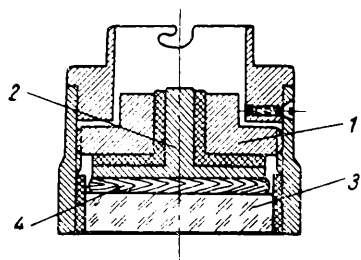


Рис. 2. Щуп закрытой конструкции ЦНИИТМАШ

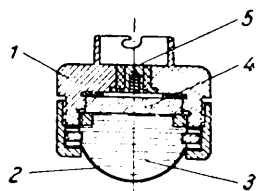


Рис. 3. Щуп для контроля по необработанной поверхности

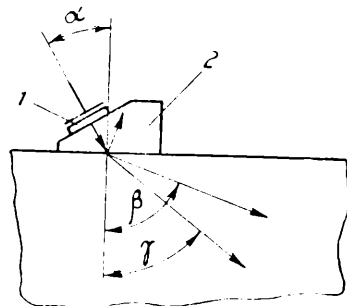


Рис. 4. Простейший призматический щуп

шланг, входящий в комплект прибора. Резкое уменьшение длительности начального импульса достигается за счет применения очень тонкой донной чашечки (0,1 мм) и сильного демпфирования пьезоэлемента с помощью натяжной гайки 1. Между контактным выводом 2 и пьезопластинкой 3 проложен слой сильно поглощающего ультразвук вещества 4. Щупы с тонкой донной чашечкой изготавливаются на рабочие частоты 2,5 и 0,8 мГц. Дефектоскоп комплектуется двумя щупами на каждую из рабочих частот. Щупы с тонкими донными чашечками хорошо работают в схеме двухщупового и однощупового дефектоскопа.

Для контроля стального литья, имеющего крайне неровную поверхность, пришлось разработать специальную конструкцию щупов с резиновой подушкой.

Идея конструкции такого щупа сводится к тому, что подушка из резины с жидким наполнением внутри может легко деформироваться и плотно облегать ту часть поверхности металла, к которой она приложена.

Схематический чертеж пьезоэлектрического щупа для контроля стального литья показан на рис. 3. Щуп состоит из корпуса 1, резиновой пленки 2, жидкости 3, пьезоэлемента 4 и выводного контакта 5.

Щупы с резиновыми подушками предназначены для контроля изделий с необработанной поверхностью и используются главным образом для работы по методу сквозного

прозвучивания в двухщуповой схеме. Щупы рассчитаны на работу на частоте 0,8 мГц.

### Щупы для получения поперечных ультразвуковых волн

Широкие возможности открываются при использовании призматических щупов, с помощью которых в исследуемое изделие посылаются поперечные ультразвуковые колебания (колебания сдвига), направленные под углом к нормали.

Простейший вид призматического щупа показан на рис. 4. Призматический щуп состоит из пьезопластики 1, возбуждающей ультразвуковые колебания, и тела призмы 2. Пьезоэлемент в теле призмы возбуждает продольные упругие колебания. Волна упругих колебаний, достигнув поверхности раздела двух сред призмы и исследуемого материала, расщепляется на три составляющих: а) отраженную продольную волну с углом отражения, равным углу падения  $\alpha$ ; б) преломленную продольную волну во второй среде, распространяющуюся под углом  $\beta$ , и в) преломленную поперечную волну во второй среде, распространяющуюся под углом  $\gamma$ .

Существует известное соотношение между углами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и, соответственно, между скоростью распро-

странения продольной волны в теле призмы  $C_1$ , исследуемым материалом  $C_2$  и скоростью распространения поперечной волны во второй среде  $C_3$ .

$$\frac{\sin \alpha}{C_1} = \frac{\sin \beta}{C_3} = \frac{\sin \gamma}{C_2}.$$

Так как скорость поперечной волны  $C_3$  всегда меньше скорости продольной волны в той же среде  $C_2$  (для стали  $C_3 = 0,55 C_2$ ), то угол  $\beta$  всегда больше угла  $\gamma$ .

Наличие двух преломленных волн может внести значительную путаницу в истолкование картины отраженных импульсов на экране дефектоскопа. По этим соображениям призматический щуп надо конструировать так, чтобы во второй среде существовала волна только одного типа. Это возможно осуществить, выбирая угол падения  $\alpha$  таким, чтобы одна из волн испытывала полное внутреннее отражение от границы раздела сред. Очевидно, что при увеличении угла  $\alpha$  первой испытывает полное внутреннее отражение продольная волна, в то время как поперечная волна продолжает распространяться во второй среде. При дальнейшем увеличении угла падения  $\alpha$  наступит момент, когда полное внутреннее отражение испытает и поперечная волна. При значениях угла падения, лежащих между этими двумя предельными случаями, в среде будет распространяться чисто поперечная волна, продольная же волна будет полностью отражаться в первую среду.

Из ряда соображений в качестве материала для призмы был выбран плексиглас.

Для сред плексиглас — сталь чисто поперечная волна во второй среде будет существовать только при условии, что угол  $\alpha$  лежит в пределах от 29 до 61°. Соотношение между углами  $\alpha$  и  $\gamma$  для границы раздела плексиглас — сталь для некоторых значений угла  $\alpha$  следующее.

|                                                                          |                     |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Угол падения продольной волны $\alpha$ . . . . .                         | 30, 40, 50, 60, 61° |
| Соответственный угол распространения поперечной волны $\gamma$ . . . . . | 35, 47, 61, 82, 90° |

Заводская лаборатория № 7

Таким образом, при контроле стальных изделий с помощью призматического щупа из плексигласа волна поперечных ультразвуковых колебаний в исследуемом металле может быть направлена под углом к нормали в пределах от 35 до 90°.

Простейший призматический щуп, изображенный на рис. 4, исследовался при работе в однощуповой и в двухщуповой схеме дефектоскопа. Оказалось, что хотя принципиально возможно использовать такие щупы в двухщуповой схеме, практически обнаружить дефекты этим методом очень трудно.

Дело в том, что для уверенного обнаружения дефекта необходимо совершенно определенное взаимное положение щупов относительно дефекта и друг друга.

При контроле изделия место залегания дефекта неизвестно, и поэтому всегда имеется опасность пропуска даже существенного дефекта из-за неудачного взаимного расположения щупов в процессе поиска.

Попытки применить обычные призматические щупы в однощуповой схеме дефектоскопа также не дали положительных результатов. В этом случае начальный импульс получался чрезвычайно растянутым и маскировал возможные отражения от дефектов на расстоянии до 50—100 мм от места приложения щупа. Растягивание начального импульса связано с воздействием на пьезоэлемент импульсов, многократно отражающихся в призме от ее граней, и слабым затуханием свободных колебаний пьезоэлемента за счет недостаточного его демпфирования.

Для использования в однощуповой схеме была разработана новая конструкция призматического щупа, имеющего предельно малое время начального импульса. Новый призматический щуп показан на рис. 5. Он состоит из призмы 1 (плексиглас), корпуса 2, пьезоэлемента 3 и натяжной гайки 4.

Для поглощения импульсов, отраженных от граней призмы, служит верхняя часть призмы специальной

формы, являющаяся «ловушкой» для отраженных от основания призмы и ее граней ультразвуковых колебаний. Эти колебания многократно отражаются в верхней части призмы и постепенно затухают в ней. Демпфирование пьезоэлемента

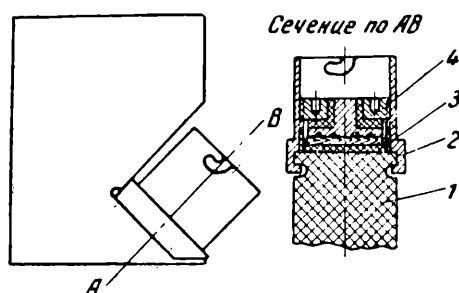


Рис. 5. Новый призматический щуп ЦНИИТМАШ

и, как следствие, резкое уменьшение времени свободных колебаний в нем достигается за счет плотного зажатия пьезоэлемента между слоем поглощающего звук вещества и телом призмы, осуществляемого с помощью натяжной гайки.

При проведении испытаний выявились бесспорные преимущества применения призматического щупа в однощуповой схеме. Поиск дефекта производится без большого труда и не требует таких сложных операций, как при двухщуповом варианте, когда нужно согласовывать взаимное положение щупов на плоскости.

Вместе с тем не следует полагать, что однощуповая схема является предпочтительной во всех случаях. При решении отдельных конкретных задач может оказаться, что двухщуповая схема будет более удобной. Поэтому при комплектации дефектоскопа щупами нужно предусматривать оба варианта работы.

В зависимости от вида контролируемой детали и ожидаемого положения дефектов целесообразно использование призматических щупов с разными углами входа поперечных ультразвуковых колебаний.

Дефектоскоп комплектуется призматическими щупами с углами распространения ультразвуковых колебаний  $\gamma$  — 35, 47, 61 и 80°.

Щупы оформляются в виде головок и включаются в схему с помощью типовых соединительных шлангов.

### Устройство для прямого отсчета глубины залегания дефектов

Схемы существующих дефектоскопов не имеют устройства для прямого отсчета глубины залегания дефектов. Обычно для этой цели на экране осциллографа измеряют расстояния между импульсами (посылаемым и отраженным от дна изделия и посылаемым и отраженным от дефектного места); при этом предполагается известной толщина изделия в месте прозвучивания. На основании этих данных расчетным путем определяется глубина залегания дефектов. Если отсутствует донный сигнал (например при наклонном прозвучивании) или нельзя измерить толщину изделия, то расчет глубины залегания дефекта чрезвычайно затрудняется. При отсутствии донного сигнала очень усложняется также выбор скорости развертки луча на экране дефектоскопа, т. е. выбор подходящей глубины прозвучивания.

Дефектоскоп с глубиномером является более удобным и более универсальным прибором по сравнению с существующими типами дефектоскопов.

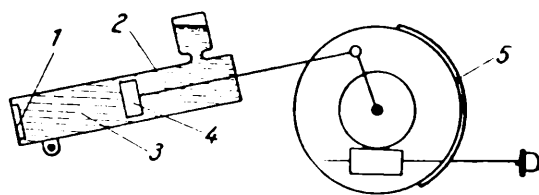


Рис. 6. Схематическое изображение глубиномера

скопов и может использоваться не только по своему прямому назначению, но и как ультразвуковой толщиномер, т. е. совмещать в себе два самостоятельных прибора.

Схематическое изображение одной из возможных конструкций глубиномера, примененного в дефектоскопе УЗД-7, показано на рис. 6. Глубиномер состоит из пьезоэлемента 1, цилиндра 2 с жидкостью 3 и порш-

нем 4. Поршень кинематически связан со шкалой глубиномера 5.

Глубиномер должен быть включен в схему дефектоскопа так, чтобы одновременно с возбуждением пьезошупа, приложенного к исследуемому изделию, возбуждался и пьезоэлемент глубиномера.

При прозвучивании изделия обычно устанавливается подходящая мощность ультразвукового импульса и чувствительность усилителя. На экране осциллографа появляется донный импульс и при наличии дефекта отраженный от него импульс. При пользовании глубиномером наблюдается также импульс, отраженный от поршня. Положение этого служебного импульса на экране дефектоскопа определяется положением поршня; при передвижении поршня служебный импульс будет перемещаться по экрану. Совмещая служебный импульс с импульсом, отраженным от дефекта, по шкале глубиномера можно прямо отсчитать глубину залегания дефекта, а совмещая с донным сигналом — толщину изделия в месте прозвучивания.

При увеличении связи с пьезоэлементом глубиномера можно помимо первого служебного импульса получить импульсы с  $n$ -кратным отражением от поршня. Если с импульсом, отраженным от дна изделия или дефекта, совместить  $n$ -кратный служебный импульс, то отсчитанное по шкале расстояние нужно соответственно умножить на номер служебного импульса.

### Конструкция ультразвукового дефектоскопа<sup>2</sup> УЗД-7

Дефектоскоп, включая электроннолучевую трубку, содержит 11 ламп.

В схему дефектоскопа входят: задающий генератор, работающий по схеме мультивибратора, генератор импульсов, возбуждающих пьезошуп, с переключением на одну из рабочих частот 0,8 и 2,5 мГц, генератор пилообразных импульсов для получения развертки на экране трубки, трехкаскадный приемный

усилитель на рабочие частоты 0,8 и 2,5 мГц, детектор и усилители в цепях вертикального отклонения луча, развертки луча и управления тиратроном.

Питание дефектоскоп получает от сети переменного тока 110/127/220 в. Выпрямитель анодного напряжения используется для питания анодных цепей всех ламп за исключением анодного питания электроннолучевой трубки, для которой имеется отдельный выпрямитель на селеновых столбиках, работающий по схеме удвоения напряжения.

Схема дефектоскопа имеет некоторые особенности, связанные с использованием для шупов пластин титаната бария вместо кварца, а также с введением в схему глубиномера.

Титанат бария обладает объемным пьезоэффектом, из-за этого при его ударном возбуждении четко отмечаются колебания на двух частотах — рабочей, соответствующей колебаниям пластинки по толщине, и более низкой, побочной, за счет колебаний пластинки по диаметру. Последние, при наличии широкой полосы приемного усилителя, вызывают значительное растягивание начального импульса. Оказалось необходимым сузить полосу пропускаемых частот, подавив усиление на частотах, соответствующих побочным колебаниям.

Для включения глубиномера предусмотрена отдельная цепь регулировки управляющего импульса, воздействующего на пьезоэлемент глубиномера. Цепь работает от общего генератора импульсов.

Внешний вид дефектоскопа УЗД-7 с комплектом пьезоэлектрических шупов и соединительными шлангами изображен на рис. 7.

Конструктивно ультразвуковой дефектоскоп УЗД-7 оформлен в одном кожухе размером 180×300×350 мм. Кожух сделан из алюминия толщиной 1,5 мм и окрашен в черный цвет. Передняя панель закрывается съемной крышкой. В крышке укладываются сетевой шланг и комплект пьезоэлектрических шупов. Вес укомплектованного дефектоскопа 15 кг.

<sup>2</sup> В разработке дефектоскопа участвовали М. Ф. Краковяк, В. Д. Королев и В. В. Рахманов.

Дефектоскоп смонтирован на двухъярусном шасси, жестко связанном с передней панелью. Горизонтальные полки шасси с задней стороны имеют уголки жесткости и

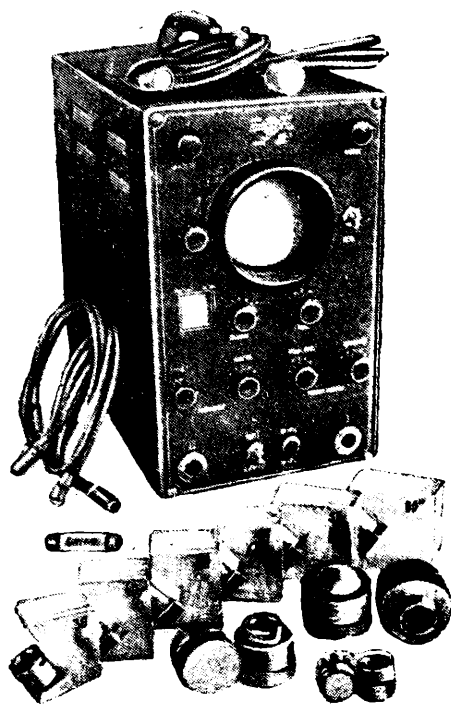


Рис. 7. Дефектоскоп УЗД-7 ЦНИИТМАШ и комплект шупов

упорные стойки, предохраняющие монтаж от повреждения, когда шасси вынута из ящика.

В нижнем ярусе размещены: приемный усилитель с переключателем полосы пропускаемых частот, схема возбуждения шупа, глубиномер, а также силовой трансформатор и кенотрон основного выпрямителя. В верхнем ярусе находятся: генераторы прямоугольных и пилообразных импульсов, парафазный усилитель развертки, а также высоковольтный выпрямитель для питания электроннолучевой трубки. Тщательные меры приняты к защите трубки от поля рассеяния силового трансформатора. Трансформатор и трубка имеют отдельные кожухи, сделанные из мягкой стали. Обращено внимание на тщательную экранировку первого каскада приемного усилителя.

### Некоторые результаты применения дефектоскопа УЗД-7<sup>3</sup>

Аппаратура, описанная в предыдущем разделе, была применена при исследовании различных металлических изделий.

Минимальные размеры обнаруживаемых дефектов зависят от длины волны, применяемых ультразвуковых колебаний и глубины залегания дефектов. Опыт показал, что дефект обнаруживается, если площадь его проекции на плоскость, перпендикулярную оси пучка ультразвуковых волн, имеет величину порядка квадрата длины волны. Так например, при частоте ультразвуковых колебаний порядка 2,5 мегц обнаруживаются дефекты площадью 3—4 мм<sup>2</sup> на глубине до 1 м. Дефекты, расположенные на сравнительно малой глубине (до 200—300 мм),



Рис. 8. Трещины, обнаруженные ультразвуковым дефектоскопом.  
×1

уверенно обнаруживаются, даже если их размеры не превышают 1 2 мм<sup>2</sup>. Размеры дефектов вдоль направления прозвучивания (их толщина) не имеют существенного значения. Так например, нам удавалось обнаружить трещины с раствором 0,01 мм и даже менее. Для обеспе-

<sup>3</sup> В работах по применению новой аппаратуры для контроля металлических изделий принимали участие В. В. Рахманов, М. Ф. Краковяк и В. П. Пушкин.



ния хорошего акустического контакта между щупами и изделием применялась смазка.

На рис. 8, 9 и 10 приводятся некоторые примеры макрошлифов де-

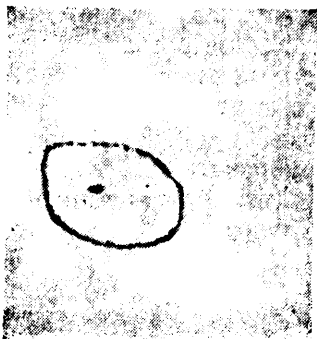


Рис. 9. Шлаковое включение, выявленное ультразвуковым дефектоскопом.  $\times 1$

фектных зон стальных изделий, изготовленных после разрезки их по

лельна оси пучка ультразвуковых колебаний. Характерным примером таких трещин являются радиальные трещины в дисках турбин, появляющиеся большей частью в результате нарушения нормального процесса термообработки или после горячей насадки диска на вал турбины.

Эти трещины удается легко обнаружить ультразвуковым дефектоскопом, работающим в однощуповой схеме и снабженным новым призматическим щупом.

Применяя призматические щупы, создающие пучки ультразвуковых колебаний, сильно отклоненные от нормали (почти скользящие вдоль поверхности), удается обнаружить дефекты, лежащие в поверхностном слое изделия и даже выходящие на его поверхность.

На рис. 11 представлен макрошлиф торцевой поверхности ступицы турбинного диска с радиальной трещиной, которая не обнаруживалась

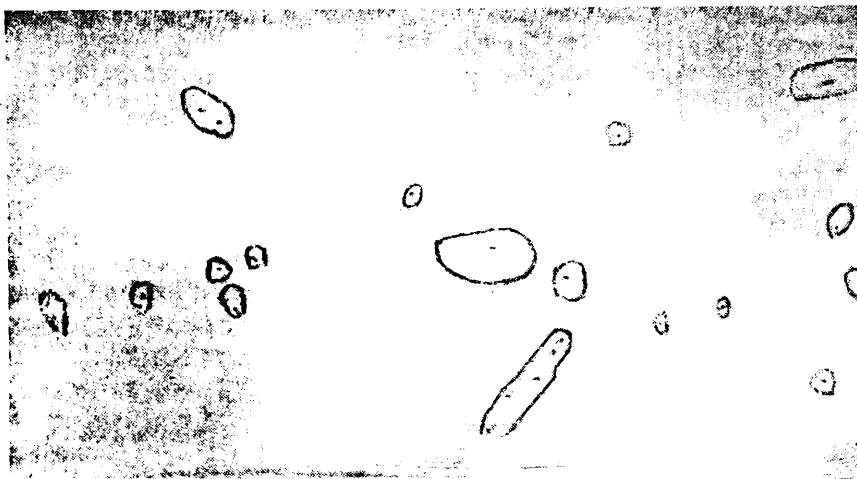


Рис. 10. Отдельные поры, выявленные ультразвуковым дефектоскопом.  $\times 1$

дефектной зоне, установленной ультразвуковым дефектоскопом. Кружками на рисунках отмечены дефектные зоны.

Как уже указывалось, не все виды дефектов могут быть уверенно обнаружены с помощью ультразвукового дефектоскопа, укомплектованного щупами обычного типа.

К дефектам этого типа в первую очередь могут быть отнесены тонкие трещины, плоскость которых парал-

лельна оси пучка ультразвуковых колебаний. Характерным примером таких трещин являются радиальные трещины в дисках турбин, появляющиеся большей частью в результате нарушения нормального процесса термообработки или после горячей насадки диска на вал турбины.

С помощью новых призматических щупов удалось также решить задачу обнаружения вертикальных трещин, появляющихся в накладках заклепочных швов котельных барабанов в результате щелочной коррозии высоконапряженного металла.

При пользовании призматическими щупами место залегания дефекта определяется для данного щупа

направлением (азимутом) ультразвукового пучка, т. е. положением щупа, и расстоянием от щупа до дефекта, отсчитываемым по шкале



Рис. 11. Радиальная трещина в турбинном диске, обнаруженная ультразвуковым дефектоскопом.  $\times 1$

глубиномера. В случае применения обычных щупов (с нормальным падением ультразвуковой волны на поверхность изделия) глубиномер может быть использован не только для определения глубины залегания дефекта, но также и для измерения полной толщины изделия.

Точность определения глубины залегания дефектов и толщины изделия лежит в пределах 1—2%.

Одной из важнейших задач, решение которой стало возможно благодаря применению наклонных ультразвуковых пучков, является обнаружение дефектов в сварном шве без снятия его усиления.

При контроле сварного шва призматический щуп располагается на некотором расстоянии от шва таким образом, чтобы наклонный пучок ультразвуковых волн пронизывал толщу шва.



Рис. 12. Участок сварного шва с дефектами, выявленными ультразвуковым методом.  $\times 1$

На рис. 12 приведен макрошлиф участков сварного шва с дефектами, обнаруженными таким методом.

Проведенные нами работы показали полную возможность выявления основных типов дефектов сварного шва (непровар, трещины, посторонние включения и т. д.).

## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В СТЫКОВОЙ ЧАСТИ РЕЛЬСОВ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта)

До недавнего времени единственным способом контроля стыков являлось остукивание торцевой части рельса специальным молоточком. По звуку и осязательной при этом вибрации молотка опытный работник может обнаружить трещины, выходящие в торец рельса. Трещины же, развивающиеся от второго или третьего болтовых отверстий, почти никогда не обнаруживаются этим методом. Естественно, что при таком примитивном способе нередки и ложные отметки.

Поскольку в результате остукивания нельзя быть уверенным в полной исправности стыка, не менее одного раза в 2 мес. осматривают все стыковые соединения. Для этого необходимо удалить все болтовые соединения, снять накладки и всесторонне осмотреть обнажившуюся часть рельса, особенно болтовые отверстия, от которых начинают развиваться трещины. Эта весьма трудоемкая и кропотливая работа производится бригадой, состоящей из бригадира, 5 рабочих и двух сигналистов.

Использование ультразвука для стыковой дефектоскопии дает весьма значительную экономию времени и рабочей силы. С помощью съемного ультразвукового аппарата, даже без какой-либо автоматизации процесса контроля, можно за рабочий день при наличии трех человек, проверить в 5—6 раз большее количество стыковых соединений.

Стыковой аппарат первой опытной партии, разработанный во Всесоюзном научно-исследовательском институте железнодорожного транспорта, представляет собой съемную тележку, имеющую два яруса. В нижней ее части помещается генераторная установка, состоящая из бензинового двигателя мотоциклетного типа, приводящего во враще-

ние генератор постоянного тока, который через реостат связан с умформером, создающим переменное напряжение частотой 400 гц, питающее ультразвуковую установку. Установка смонтирована на амортизаторах в верхнем ярусе тележки и состоит из шестилампового видеоусилителя, тиратронного импульсного генератора, двух параллельно соединенных электроннолучевых трубок и трех кенотронных выпрямителей, два из которых предназначены для высоковольтных цепей. Анодное напряжение приемника и накал ламп стабилизируются газоразрядными лампами и барретолами.

Развертка в аппарате достигается использованием экспоненциально возрастающего напряжения на разрядном конденсаторе тиратрона.

Конструкция дефектоскопа предназначена для поочередного прозвучивания правого и левого стыкового соединения. Для этой цели имеются четыре шланга с двумя попарно соединенными приемными и передающими щупами.

При проверке рельса его предварительно покрывают слоем масла или воды, затем прозвучивают, передвигая по головке рельса два щупа, один из которых посылает импульсы ультразвуковых колебаний в сторону подошвы, а второй принимает отраженные от нее колебания. Наличие трещины в зоне распространения колебаний обнаруживается появлением второго импульса на экранах электроннолучевых трубок, которые направлены в противоположные стороны, поперек пути.

В дальнейшем в Институте предусмотрено усовершенствование дефектоскопа, заключающееся в значительном упрощении схемы прибора и переводе его на полное питание от

6-вольтового аккумулятора, заменяющего электросиловой агрегат. Благодаря этому значительно уменьшен расход энергии, снижен вес дефектоскопа и упрощена его эксплуатация. Повысилась безопасность работы персонала ввиду упразднения

тиратрон, работающий в качестве импульсного и развертывающего генератора, электрошлюпочной индикатор и один приемно-передающий пьезоэлемент из титаната бария.

Питание цепей накала осуществляется непосредственно от аккумуля-

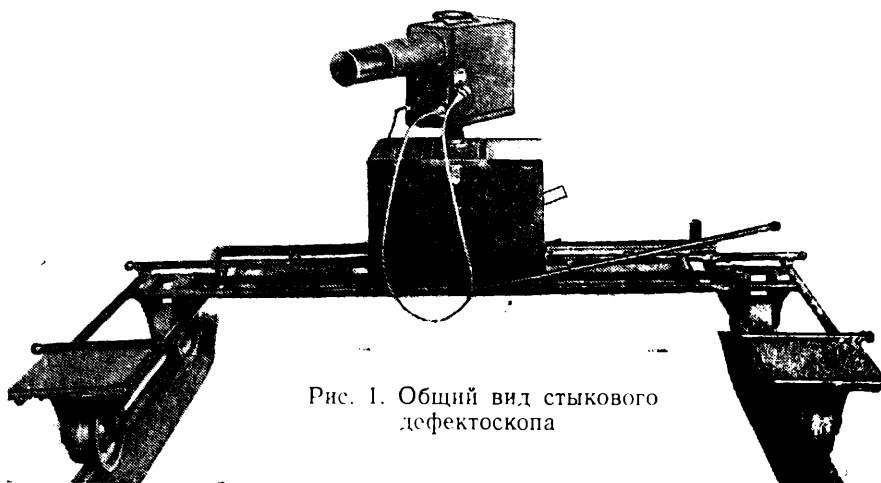


Рис. 1. Общий вид стыкового дефектоскопа

мотора, создававшего сильный шум, который мог заглушить звук приближающегося поезда.

Съемная тележка с сидениями для двух дефектоскопистов имеет в центральной части ящик, в котором размещены аккумуляторы, бачок для масла и запасные части; на ящике шарнирно укреплен аппарат (рис. 1). Контроль стыковой части левого и правого рельса осуществляется поочередно, путем поворота аппарата и передачи шланга.

Блок-схема дефектоскопа изображена на рис. 2.

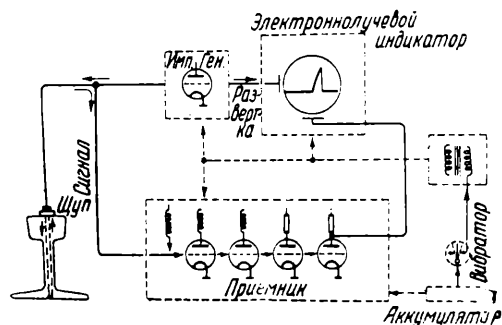


Рис. 2. Блок-схема дефектоскопа

Прибор содержит четыре лампы в приемнике, действующем по специальной супергетеродинной схеме,

лиятора. Напряжение для анодных цепей получается за счет экстраторков размыкания первичной обмотки силового трансформатора, периодически подключаемой вибропрерывателем к аккумулятору; оно имеет форму острых импульсов длительностью около миллисекунды. Путем трансформирования этого напряжения нетрудно получить все необходимые его градации вплоть до 2000 в, подаваемых на анод электрошлюпочной трубки.

На рис. 3, а показан ток, пульсирующий в первичной обмотке силового трансформатора, а на рис. 3, б — напряжение на этой обмотке: отрицательное при замкнутых контактах вибратора и положительное, быстро затухающее после разрыва контактов.

За время питающего импульса аппарат генерирует основной зондирующий импульс частотой 2,5 мГц длительностью около 5 мксек и затем, спустя 56 мксек, принимает сигнал, отраженный от подошвы рельса.

Питающий импульс и синхронизированные с ним ультразвуковые процессы повторяются через каждые 10 мсек, что определяется собственной частотой вибропрерывателя.

Импульсный способ питания, являясь наиболее экономичным для такого рода аппаратов, вызвал необходимость разработки схемы приемника с малыми постоянными времени как цепей питания, так и тракта сигнала для работы с одним щупом.

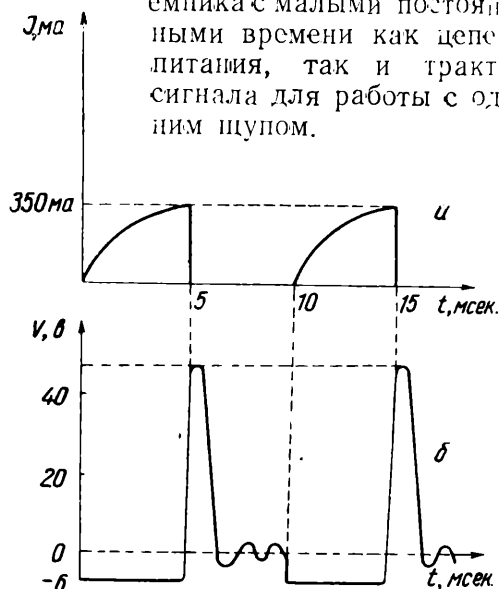


Рис. 3. Ток (а) и напряжение (б; первичной обмотки трансформатора

На экране прибора видна линия развертки и сигнал донного отражения, расположенный в правой его части. Далее заметен импульс второго отражения от дна; наличие это-

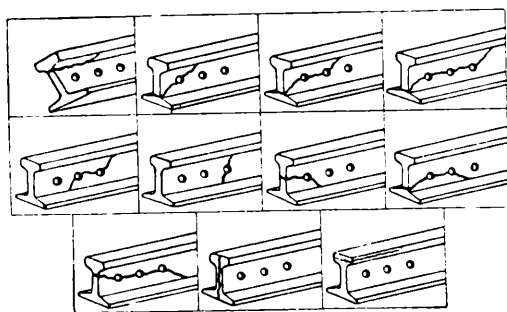


Рис. 4. Таблица стыковых дефектов

го импульса позволяет судить о плотности акустического контакта между щупом и рельсом.

Если щуп находится над центром болтового отверстия, то грань отверстия, так же как и любая горизонтальная трещина в рельсе, вызовет появление на экране импульса,

который всегда будет расположен левее отметки донного отражения.

При прозвучивании иногда наблюдается исчезновение донного сигнала на определенном участке рельса, что свидетельствует об отражении луча в сторону от вертикального направления или о повышенном его затухании. Первое происходит при косых трещинах, второе же проявляется при наличии вертикального

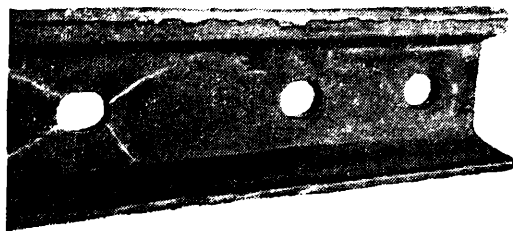


Рис. 5. Трещины, развившиеся от третьего болтового отверстия



Рис. 6. Вертикальное расслоение шейки рельса

расслоения рельса в зоне ультразвуковых колебаний.

Исчезновение донного отражения или появление импульса в другом месте экрана, если оно не вызвано видимым болтовым отверстием, служит основным признаком для изъятия и замены рельса.

Некоторые исследования неопisanного в литературе повышения затухания колебаний при продольных расслоениях среды, проведенные автором, показали, что наибольшее затухание импульсов происходит в случае, если пучок колебаний разделен непроводящей перегородкой, параллельной его оси, на две или более равных части.

Эксперимент производился при однощуповом прозвучивании воды импульсами с частотой  $2,5 \text{ мггц}$ , излучаемыми пьезоэлементом диаметром 18 мм. В качестве перегородок продольно рассекающих колебаний применялась или металлическая фольга или слюда с воздушной прослойкой толщиной значительно меньшей, чем длина волны.

Вертикальные расслоения, обнаруживаемые в рельсах ультразвуком, представляют собой трещины, проекция которых на поверхность приемно-передающего пьезоэлемента может иметь ширину всего несколько микрон.

На рис. 4 представлена таблица стыковых дефектов, обнаруживаемых ультразвуковым аппаратом. Важно подчеркнуть, что с помощью аппарата обнаруживаются скрытые дефекты, невидимые при бригадном осмотре. На рис. 5 и 6 показаны дефекты рельсов, обнаруженные ультразвуковым прозвучиванием: сильно развитые трещины от третьего болтового отверстия и внутреннее вертикальное расслоение шейки.

Дефектоскопия стыков с помощью ультразвука, как показал длительный опыт на ряде железных дорог, дает совершенно надежный контроль их состояния. Эксплуатируемые аппараты настолько хорошо себя зарекомендовали, что бракуемые рельсы заменяются по указанию дефектоскописта без предварительного их натурного осмотра.

Таким образом, ультразвуковые дефектоскопы, повышая безопасность движения, дают значительную экономию средств и упрощают контроль стыков.

Э. В. ПОЛЯК

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ДЕТАЛЕЙ

Для контроля качества ответственного фасонного литья из сложных сплавов на основе алюминия, магния, никеля и др. применяется метод рентгеновского просвечивания. Однако он не гарантирует выявления поверхностных дефектов и трещин. Одним из методов, применимых для контроля поверхностных дефектов на неферромагнитных материалах, является люминесцентный [1—5].

Чувствительность этого метода определяется рядом факторов: интенсивностью и цветом свечения люминофора, проникающей способностью флуоресцирующей жидкости, степенью дисперсности, влажностью применяемого порошка и др.

В последнее время в литературе опубликовано несколько работ, на-

правленных на повышение чувствительности метода. А. В. Карякин и Л. С. Лаврентьев [6] предложили новый состав флуоресцирующей смеси.

В. П. Тэйт [7] рекомендует производить нагрев припудренной детали до  $30\text{—}40^\circ$  для более полного извлечения флуоресцирующей жидкости из трещин. Предложена удобная для контроля мелких деталей аппаратура [8, 9].

Флуоресцирующая смесь, основанная на применении в качестве люминофора флуоресцирующего красителя — дефектоля производства НИОПИК (Научно-исследовательского института органических продуктов и красителей), обладает высокой интенсивностью свечения желтозеленого цвета. Небольшая

растворимость дефектоля  $\sim 0,02\%$  (весовых) на литр раствора в таких растворителях, как керосин, бензин, бензол, обеспечивает яркое желто-зеленое свечение; наилучшим растворителем является бензол. Введение в смесь трансформаторного масла, велосита или авиационных масел в качестве загустителя значительно снижает преимущества как в отношении интенсивности, так и в отношении цвета свечения по сравнению с ранее применявшимся раствором масла в керосине. Это объясняется тем, что указанные масла в ультрафиолетовых лучах сами дают синевато-белое свечение. При введении масла в раствор дефектоля яркое желто-зеленое свечение изменяется на буровато-зеленое. Поэтому в качестве загустителя должно быть использовано вещество, не имеющее собственного свечения в ультрафиолетовом свете (например, чистые масла и некоторые кремний-органические соединения).

Нами рекомендуется введение чистого вазелинового масла; при этом сохраняется яркое желто-зеленое свечение дефектоля в смеси бензола с керосином и повышается вязкость раствора.

Очистка детали промывкой в струе воды получается далеко не полной, так как масло и керосин с водой не смешиваются и при самой тщательной промывке остаются следы светящейся смеси, особенно в трудно доступных местах. Поэтому в состав смеси вводится эмульгатор.

В качестве эмульгатора рекомендуется вещество марки ОП-7 производства НИОПИК. При введении 2—3% (объемных) эмульгатора ОП-7 получается тонкая, ярко светящаяся устойчивая эмульсия с водой. Контрастность изображения дефектов в ультрафиолетовом свете при наличии эмульгатора в смеси значительно повышается.

Нами применяется смесь следующего состава:

|                                          |                |
|------------------------------------------|----------------|
| Керосин . . . . .                        | 75% (объемных) |
| Вазелиновое масло . . . . .              | 15% »          |
| Бензол . . . . .                         | 10% »          |
| 0,2 г дефектоля на литр раствора         |                |
| 2—3 г эмульгатора ОП-7 на литр раствора. |                |

Эта смесь дает яркое желто-зеленое свечение, наиболее чувствительное для глаза, хорошо проникает в дефекты и легко удаляется с поверхности детали при промывке в воде.

Улучшение заполнения дефектов флуоресцирующей жидкостью также является одним из путей повышения чувствительности метода. Дефекты, открытые с поверхности, заполнены воздухом, который препятствует проникновению флуоресцирующей жидкости. Для удаления воздуха из трещин можно рекомендовать подогрев деталей до 50—60° перед погружением их в холодную смесь. Более радикальным решением вопроса является удаление воздуха из трещин путем дегазации в вакууме. При этом ширина полоски проявляющего порошка возрастает за счет извлечения большего количества жидкости из дефекта. Этим и определяется возможность обнаружения более тонких трещин при применении вакуумного метода, т. е. повышение чувствительности метода.

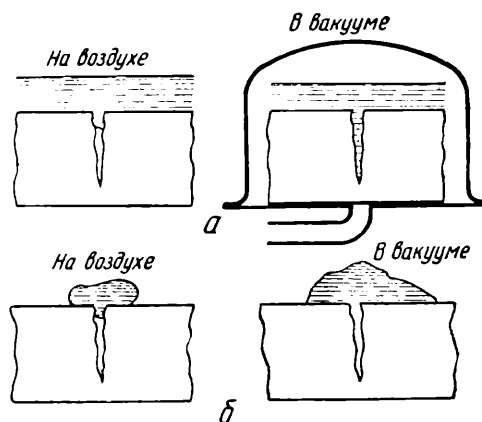


Рис. 1. Схема вакуумного варианта люминесцентного метода контроля:

а — заполнение трещины люминесцирующим раствором, б — извлечение раствора из трещины окисью магния

Принципиальная схема разработанного нами вакуумного варианта люминесцентного метода показана на рис. 1.

На поверхность детали наносится пленка флуоресцирующей смеси, деталь помещается в вакуумно-плотный сосуд, из которого откачивается воздух. При этом происходит запол-

нение полостей дефектов флуоресцирующей жидкостью. Затем детали обрабатываются обычным способом, т. е. промывкой водой и припудриванием на воздухе.

На рис. 2 представлены дефекты деталей, выявленные на воздухе и в вакууме. Как видно из рисунка, при обработке в вакууме дефект четко

Получение фотографий, выявленных при люминесцентном контроле дефектов, является в ряде случаев необходимым этапом процесса контроля качества продукции. Однако до настоящего времени фотографирование дефектов в ультрафиолетовом свете представляет значительные трудности, так как не установлен

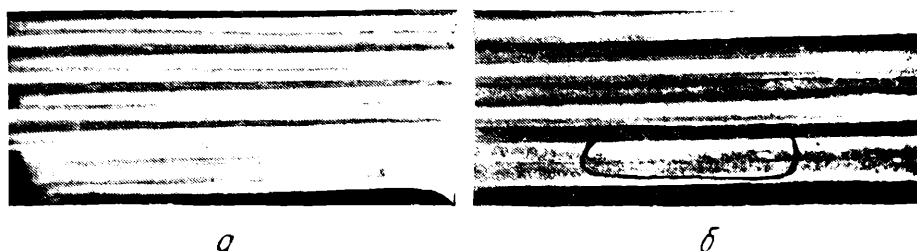


Рис. 2. Выявление дефекта на воздухе (а) и в вакууме (б)

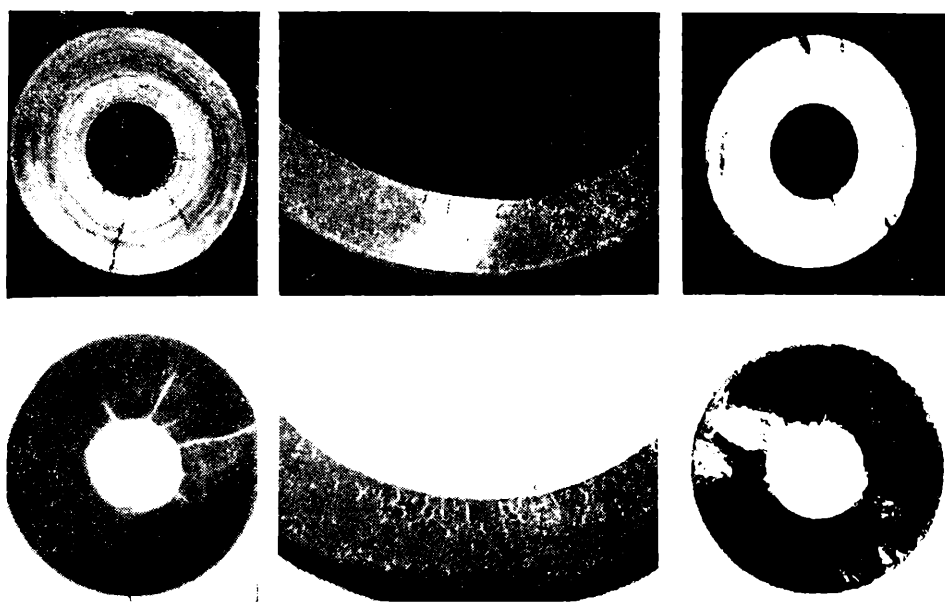


Рис. 3. Фотографии дефектов, обнаруженных в ультрафиолетовом свете: верх — обычный метод съемки, низ — новый метод съемки

выявился, тогда как при обычном люминесцентном контроле на воздухе его обнаружить не удалось. Дегазация производилась в течение 10—15 мин. при разрежении  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Вакуумный вариант люминесцентного метода может быть рекомендован для контроля особо ответственных изделий с целью выявления тонких дефектов.

метод получения отчетливых снимков с картины видимых в ультрафиолетовых лучах дефектов. Ниже приводятся фотографии дефектных деталей (рис. 3), сделанные в ультрафиолетовом свете по методу, основанному на применении фильтра и флуоресцирующего экрана в качестве фона. При этом на обычных фотоматериалах с малой чувствительностью при выдержках 5—8 мин.



получаются отчетливые изображения дефектов и контуров детали. Поверхность детали остается на снимке неразрешенной, вследствие чего фотография получается более контрастной, так как следы механической обработки не затемняют изображения дефектов.

### Выводы

1. С целью повышения чувствительности люминесцентного метода контроля предлагается новая флуоресцирующая смесь, основанная на применении в качестве люминофора флуоресцирующего красителя — де-

фектоля и эмульгатора ОП-7, обладающая ярким желто-зеленым свечением в ультрафиолетовом свете и хорошо смываемая с поверхности детали.

2. Предложен вакуумный вариант люминесцентного метода, позволяющий выявлять более тонкие дефекты и рекомендуемый для контроля ответственных изделий из неферромагнитных материалов.

3. Рекомендуется простой метод получения контрастных фотографий дефектов, обнаруженных в ультрафиолетовом свете, основанный на применении фильтра и флуоресцирующего экрана в качестве фона.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР (1948).
2. В. С. Краснова, Заводская лаборатория, **XI**, 561 (1945).
3. Д. С. Шрайбер и Л. П. Спасский, Заводская лаборатория, **XI**, 570 (1945).
4. М. М. Лаушкина и Ф. И. Рогов, Известия АН СССР, физическая серия, 13, 251 (1945).
5. М. М. Лаушкина, Технико-экономическая информация К-559 (1949).
6. А. В. Карякин и Л. С. Лаврентьев, Заводская лаборатория, **XVII**, 5 (1951).
7. В. П. Тэхт, Заводская лаборатория, **XVII**, 7 (1951).
8. А. И. Климов, ТЕХСО, 1219/50 (1948).
9. П. К. Михайлова, Техинформация К-459/28 (1950).



Н. М. РУДНИЦКИЙ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ ПРИ ПОПЕРЕЧНОМ ИЗГИБЕ

(Научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт)

Предел текучести — наиболее важная характеристика статической прочности металлов. В большинстве случаев определение предела текучести производится при испытании на растяжение. Для металлов, имеющих физический предел текучести, последний определяется делением усилия, вызывающего текучесть образца, на площадь его поперечного сечения. Величина этого усилия устанавливается либо по диаграмме растяжения, либо по остановке стрелки силоизмерительного прибора. В случае отсутствия физического предела текучести определяют так называемый условный предел текучести — напряжение, при котором относительная пластическая деформация (удлинение) образца достигает определенного допуска, обычно 0,2%.

Несмотря на простоту и надежность определения предела текучести при растяжении, в отдельных случаях встречается необходимость установить эту характеристику и при других видах нагружения, например при изгибе. Такая необходимость может появиться, например, в случаях, когда по каким-либо причинам приходится ограничиться испытанием образцов только на изгиб, при испытании кольцевых образцов, целых деталей и т. д. Определение предела текучести при изгибе несколько сложнее, чем в случае растяжения образца, и состоит из следующих этапов:

1) нахождение зависимости между изгибающим моментом и стрелой

прогиба испытуемого образца:  $M = \varphi(f)$ ;

2) установление стрелы прогиба образца, соответствующей пластической деформации наиболее напряженных волокон, равной допуску при пределе текучести;

3) определение изгибающего момента  $M_s$ , вызывающего в крайних волокнах напряжения, равные пределу текучести;

4) вычисление предела текучести материала по изгибающему моменту  $M_s$ .

Решение последней задачи для случая совершенно пластичных материалов дано И. А. Одинговым [1] и Н. Н. Миролюбовым [2].

Следует отметить, что при испытании на изгиб на диаграмме  $M = \varphi(f)$  не может быть площадки текучести даже в том случае, когда металл при растяжении дает такую площадку. Указание И. В. Кудрявцева на возможность существования площадки текучести на диаграмме изгиба [3] нам представляется не обоснованным. Даже при изгибе совершенно пластичного материала увеличение стрелы прогиба может происходить только при увеличивающемся изгибающем моменте (до потери балкой своей несущей способности).

При испытании на изгиб образец может нагружаться постоянным моментом (чистый изгиб, рис. 1), либо поперечным усилием (поперечный изгиб, рис. 2). Каждый из этих способов имеет свои преимущества в случае определения предела текуче-

сти. При чистом изгибе просто решается вопрос о величине стрелы прогиба  $f_s$ , необходимой для определения изгибающего момента  $M_s$ . Для этого случая [4]:

$$f_s = \frac{l^2 \delta'_s}{4h}, \quad (1)$$

где  $\delta'_s$  — допуск на пластическую деформацию при растяжении;  $l$  — длина участка образца, на котором действует постоянный изгибающий момент;  $h$  — высота образца.

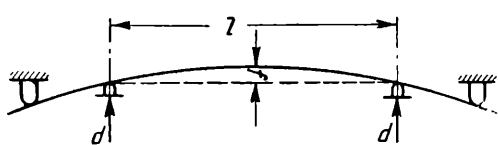


Рис. 1. Схема испытания на изгиб при постоянном изгибающем моменте

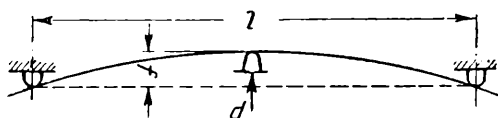


Рис. 2. Схема испытания на изгиб поперечной нагрузкой

Откладывая величину  $f_s$  по оси абсцисс, как это показано на рис. 3, находим значение  $M_s$ . Однако в этом случае на обычных испытательных машинах нельзя получить автоматической записи зависимости  $M = \varphi(f)$ . Такую диаграмму приходится строить по точкам или применять специальные приспособления, что не всегда возможно в условиях заводской лаборатории.

Н. Н. Давиденков [5] предложил метод определения предела текучести при чистом изгибе по величине остаточной стрелы прогиба, измеряемой после разгрузки образца. В этом случае нет необходимости в диаграмме  $M = \varphi(f)$ , однако значительная сложность метода ограничивает его распространение.

Экспериментально значительно проще определять предел текучести при поперечном изгибе. Диаграмма  $M = \varphi(f)$  при этом может быть записана в определенном масштабе диаграммным аппаратом испытательной машины. На преимущества

определения предела текучести при поперечном изгибе указал И. В. Кудрявцев [3], предложивший для этого случая формулу, по которой может быть вычислена величина  $f_s$ .

$$f_s = \frac{l^2 \delta'_s}{6h}. \quad (2)$$

К сожалению, при выводе этой формулы не учитывалось то обстоя-

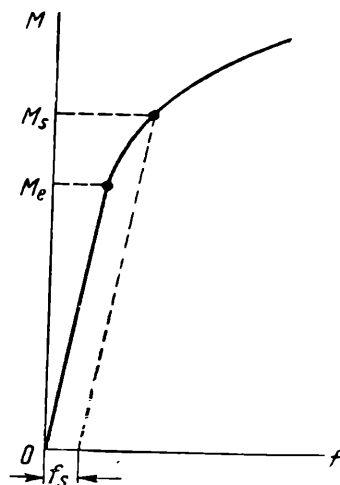


Рис. 3. Определение предела текучести по диаграмме изгиба

тельство, что в отличие от чистого изгиба при поперечном упруго-пластическом изгибе призматического образца жесткость поперечного сечения не постоянна по его длине. Соотношения между стрелой прогиба и изгибающим моментом, справедливые для упругой области, в этих условиях не могут быть использованы, а выводы, сделанные на основе этих соотношений, неверны.

Ниже приводится вывод формулы для определения стрелы прогиба, соответствующей изгибающему моменту  $M_s$ . Задача сводится к установлению стрелы прогиба балки, при которой в наиболее напряженных участках возникает пластическая деформация материала, равная допуску при пределе текучести  $\delta_s$ . Для решения этой задачи воспользуемся методом моментных площадей. Испытуемый образец может рассматриваться как

балка переменного сечения с уменьшенной жесткостью в сечениях, в которых протекает пластическая деформация [6]. Форма поперечного сечения образца принята прямоугольной. Образец лежит на двух опорах и нагружен посередине поперечной нагрузкой (рис. 4). Влия-

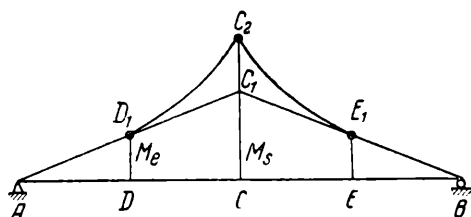


Рис. 4. Эпюра действительных и приведенных изгибающих моментов при поперечном изгибе балки

нием сдвига на прогиб в этом случае пренебрегают.

Введем следующие обозначения:  $M_s$  — изгибающий момент, вызывающий в наиболее напряженных волокнах образца пластическую деформацию, равную допуску при пределе текучести;  $R_s$  — реакция опор образца при достижении изгибающим моментом максимальной величины;  $E$  — модуль нормальной упругости;  $E_r$  — приведенный модуль упругости [6];  $\sigma_e$  — предел упругости;  $\sigma_s$  — предел текучести;  $\delta_e$  — относительная деформация при пределе упругости;  $\delta_s$  — допуск на пластическую деформацию при пределе текучести;  $\delta$  — общая деформация при пределе текучести;  $\delta_{es} = \delta_e + \delta_s$ ;  $l$  — длина образца;  $h$  — высота образца;  $\rho$  — радиус кривизны изогнутой оси образца.

Допустим, что в наиболее удаленных волокнах сечения  $C$ , в котором действует наибольший изгибающий момент, равный  $M_s$ , пластическая деформация достигнет допуска при пределе текучести  $\delta_s$ . В случае совершенно пластичного материала, исходя из условия равенства моментов внешних и внутренних сил, можем написать [6]:

$$M_s = b l^2 \tau_e \left( \delta_{es}^2 - \frac{1}{3} \delta_e^2 \right); \quad (3)$$

подставляя в числитель выражения (3) вместо  $\rho$  его значение:

$$\rho = \frac{h}{2\delta_{es}}, \quad (4)$$

получим:

$$M_s = \frac{b h^2 \tau_e}{4 \delta_{es}^3} \left( \delta_{es}^2 - \frac{1}{3} \delta_e^2 \right); \quad (5)$$

обозначая

$$1 - \frac{1}{3} \left( \frac{\delta_e}{\delta_{es}} \right)^2 = \alpha \quad (6)$$

и подставляя (6) в выражение (5), имеем:

$$M_s = 0,25 \tau_e b h^2 \alpha \quad (7)$$

или

$$M_s = 1,5 \tau_e M_e \quad (8)$$

где  $M_e$  — изгибающий момент, вызывающий в крайних волокнах образца напряжения, равные пределу упругости.

Из выражения (7) получаем:

$$R_s = \frac{2M_s}{l} = \frac{0,5 \tau_e b h^2 \alpha}{l}. \quad (9)$$

Обозначим общую (упругую и пластическую) деформацию крайних волокон балки через  $\delta_1$ . Эта деформация будет изменяться от нуля для сечения, находящегося над опорой, до  $\delta_{es}$  для сечения  $C$ , в котором действует максимальный момент. Аналогично выражению (3) для любого сечения балки можно написать:

$$M = b l^2 \tau_e \left( \delta_1^2 - \frac{1}{3} \delta_e^2 \right), \quad (10)$$

умножая (10) на  $\frac{\rho}{\delta_e}$  и подставляя в числитель вместо  $\rho$  его значение (4), получим

$$M = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{b l^2 \tau_e}{8 \delta_1^3} \left( \delta_1^2 - \frac{1}{3} \delta_e^2 \right) \quad (11)$$

или

$$M = \frac{I}{\rho} 1,5 \tau_e \left( \frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{3} \frac{\delta_e^2}{\delta_1^3} \right), \quad (12)$$

по аналогии с упругой областью можно написать:

$$M = \frac{E_r I}{\rho}, \quad (13)$$

где:

$$E_r = 1,5 \tau_e \left( \frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{3} \frac{\delta_e^2}{\delta_1^3} \right); \quad (14)$$

для наиболее напряженного сечения  $C$ :

$$E_{rc} = 1,5\tau_e \left( \frac{1}{\delta_{es}} - \frac{1}{3} \frac{\delta_e^2}{\delta_{es}^3} \right); \quad (15)$$

подставляя в выражение (13) значение радиуса кривизны образца

$$\rho = \frac{h}{2\delta_1}, \quad (16)$$

получим:

$$E_r = \frac{Mh}{2I\delta_1}; \quad (17)$$

приравнявая выражения (14) и (17), находим значение

$$\frac{1}{\delta_1} = \frac{1}{\delta_e} \sqrt{3 - \frac{Mh}{I\tau_e}}. \quad (18)$$

Выразим теперь изгибающий момент через реакцию опоры  $R_s$  и расстояние от рассматриваемого сечения этой опоры  $x$

$$M = R_s \cdot x = \frac{9,5abh^2\tau_e}{l} x. \quad (19)$$

Из (18) и (19) имеем

$$\frac{1}{\delta_1} = \frac{1}{\delta_e} \sqrt{3 - \frac{6x}{l\delta_e^2} x}; \quad (20)$$

подставляя (20) в (14), получим:

$$E_r = 3x \frac{x}{l} E \sqrt{3 - \frac{6x}{l} x}. \quad (21)$$

Обозначим через  $\beta$  отношение жесткости сечения образца, подвергающегося упруго-пластической деформации, к жесткости упруго деформирующегося сечения

$$\beta = \frac{E_r I}{EI} = \frac{E_r}{E}; \quad (22)$$

из выражения (21) находим

$$\beta = 3x \frac{x}{l} \sqrt{3 - \frac{6x}{l} x} \quad (23)$$

или

$$\frac{1}{\beta} = \frac{l}{3x} \sqrt{3 - \frac{6x}{l} x} \quad (24)$$

Найдем теперь прогиб балки  $f_{es}$ , при котором в крайних волокнах сечения  $C$  пластическая деформация равна допуску при пределе те-

кучести  $\delta_s$ . Общая деформация этих волокон будет:

$$\delta_{es} = \delta_e + \delta'_s.$$

Искомый прогиб образца равен изгибающему моменту, возникающему в сечении  $C$  от фиктивной нагрузки, деленному на действительную жесткость поперечного сечения образца. Фиктивной нагрузкой здесь является эпюра приведенных изгибающих моментов, в которой действующий изгибающий момент изменен обратно пропорционально изменению жесткости поперечного сечения.

Испытуемый образец (рис. 4) состоит из двух упруго деформируемых участков  $AD$  и  $EB$  и упруго-пластически деформируемого участка  $DE$ .

Из треугольника  $AC_1C$  имеем:

$$\frac{AD}{l/2} = \frac{M'_e}{M_s}, \quad (25)$$

откуда, учитывая выражение (8),

$$AD = \frac{l'}{3x}, \quad (26)$$

Реакция опоры  $A$ , возникающая от фиктивной нагрузки, равна:

$$R_{A\phi} = \text{пл. } AD_1C_1C = \text{пл. } AD_1D + \text{пл. } DD_1C_2C; \quad (27)$$

$$\text{пл. } AD_1D = \frac{M_s AD}{2} = \frac{M_s l}{6x}; \quad (28)$$

$$\text{пл. } DD_1C_2C_1 = \int_{l/3x}^{l/2} \frac{1}{\beta} R_s x dx =$$

$$= M_s \int_{l/3x}^{l/2} \frac{dx}{\sqrt{3 - 6x \frac{x}{l}}}. \quad (29)$$

После интегрирования (29) из выражений (28) и (29) получаем

$$R_{A\phi} = \frac{M_l}{6x} \left( 3 - 2 \sqrt{3 - 3\epsilon} \right). \quad (30)$$

Теперь можем определить изгибающий момент в точке  $C$ , вызываемый фиктивной нагрузкой

$$M_{\Phi C} = \frac{M_e l^2}{12\alpha} (3 - 2 \sqrt{3 - 3\alpha}) - \frac{M_e l^2}{12\alpha} \left(1 - \frac{4}{9\alpha}\right) - \int_{l/3\alpha}^{l/2} \frac{1}{3} M \left(\frac{l}{2} - x\right) dx; \quad (31)$$

подставляя в третий член выражения (31) значение  $M$  и  $\frac{1}{3}$ , получим:

$$\begin{aligned} & \int_{l/3\alpha}^{l/2} \frac{1}{3} M \left(\frac{l}{2} - x\right) dx = \\ &= \frac{l}{2} M_e \int_{l/3\alpha}^{l/2} \frac{dx}{\sqrt{3 - 6\alpha \frac{x}{l}}} - \\ & - M_e \int_{l/3\alpha}^{l/2} \frac{l x dx}{\sqrt{3 - 6\alpha \frac{x}{l}}}. \end{aligned} \quad (32)$$

После интегрирования и подстановки (32) в (31) получим

$$M_{\Phi C} = \frac{M_e l^2}{54\alpha^2} \left[ 10 - 9 \frac{\delta_e}{\delta_{es}} + \left( \frac{\delta_e}{\delta_{es}} \right)^3 \right], \quad (33)$$

откуда:

$$f_{es} = \frac{M_e l^2}{54\alpha^2 EI} \left[ 10 - 9 \frac{\delta_e}{\delta_{es}} + \left( \frac{\delta_e}{\delta_{es}} \right)^3 \right] \quad (34)$$

или после подстановки значений  $M_e$  и  $l$

$$f_{es} = \frac{l^2}{27\alpha^2 h} \delta_e \left[ 10 - 9 \frac{\delta_e}{\delta_{es}} + \left( \frac{\delta_e}{\delta_{es}} \right)^3 \right]. \quad (35)$$

В случае отсутствия пластической деформации при достижении максимальным изгибающим моментом значения  $M_s$  образец получил бы упругий прогиб  $f_{уп}$

$$f_{уп} = \frac{M_s l^2}{12EI}. \quad (36)$$

Подставляя в (36) выражение (7) и значение для  $l$ , получим:

$$f_{уп} = \frac{\alpha l^2 \delta_e}{4h}. \quad (37)$$

Из выражения (35) и (37) можно найти дополнительный прогиб балки  $f_s$ , вызываемый пластической деформацией.

$$f_s = f_{es} - f_{уп} = \frac{l^2 \delta_e}{6h} \left\{ \frac{2}{9\alpha^2} \left[ 10 - 9 \frac{\delta_e}{\delta_{es}} + \left( \frac{\delta_e}{\delta_{es}} \right)^3 \right] - 1,5 \right\}. \quad (38)$$

Величина  $\delta_e$ , необходимая для определения  $f_s$ , находится по изгибающему моменту, соответствующему пределу упругости.

Откладывая на диаграмме (рис. 3) значение  $f_s$ , легко определить  $M_s$  и, следовательно, предел текучести материала  $\sigma_T$ .

В таблице приводится величина пластического прогиба, вычисленная по формуле (38) и по методу, предложенному И. В. Кудрявцевым. В обоих случаях допуск на пластическую деформацию принят  $\delta_s' = 0,002$ , деформация при пределе упругости  $\delta_s = 0,001$  \*.

Из таблицы видно, что по методу И. В. Кудрявцева величина  $f_s$  получается завышенной почти в 10 раз. Можно показать, что величина, получаемая по формуле (2), является не «остаточной частью приращения стрелы прогиба», как ее называет И. В. Кудрявцев, а упругим прогибом, соответствующим увеличению относительной деформации наиболее нагруженной зоны образца на величину  $\delta_s'$ .

\* Для среднеуглеродистой конструкционной стали принят предел упругости  $\delta_e = 21 \text{ кг/мм}^2$ , модуль упругости  $E = 21\,000 \text{ кг/мм}^2$ , следовательно  $\delta_e = \frac{\sigma_e}{E} = 0,001$ .

Значение величины  $f_s$  при ее определении по формуле (38) и без учета снижения жесткости балки при упруго-пластической деформации ( $\delta_e = 0,001$ ,  $\delta_s = 0,002$ )

| Размеры образца<br>мм | Величина пластического прогиба, мм |                                    |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                       | по формуле (38)                    | без учета снижения жесткости балки |
| $l = 100$             |                                    |                                    |
| $h = 10$              | 0,038                              | 0,333                              |
| $l = 80$              |                                    |                                    |
| $h = 15$              | 0,016                              | 0,142                              |

## Выводы

Предложен метод определения предела текучести при поперечном изгибе образцов прямоугольного сечения. Возможность получения автоматической записи зависимости изгибающего момента от стрелы прогиба на любой испытательной машине, имеющей диаграммный аппарат, выгодно отличает метод определения предела текучести при поперечном изгибе от испытаний при чистом изгибе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Одинг, Заводская лаборатория, VII, 4 (1938).
2. Н. Н. Миролубов, Заводская лаборатория, VII, 4 (1938); Журнал технической физики, вып. 7 (1938).
3. И. В. Кудрявцев, Заводская лаборатория, XI, 10 (1945).
4. И. А. Одинг, Допускаемые напряжения в машиностроении и циклическая прочность металлов, Машгиз (1947).
5. Н. Н. Давиденков, Заводская лаборатория, VII, 3 (1938).
6. С. П. Тимошенко, Сопротивление материалов, т. 2, Гостехиздат (1946).

Н. П. ФЕДОТЪЕВ и П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ

## МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Для правильного определения микротвердости гальванических осадков необходимо знать минимальную толщину слоя покрытия, при котором металл основы не будет оказывать искажающего влияния на точность измерений. Очевидно, эта минимальная толщина будет зависеть как от применяемой методики [1, 2, 3, 4], так и от твердости металлов покрытия и основы. Для определения твердости по методу статического вдавливания было необходимо установить соотношение между толщиной металла покрытия и глубиной вдавливания.

Костецкий и Топеха [5], работая с прибором ПМТ2 (квадратная алмазная пирамида с углом при вершине  $136^\circ$ ), установили, что толщи-

на испытуемого слоя металла должна быть не меньше 0,75 величины диагонали отпечатка.

Испытания вдавливанием шарика [6] показали, что исследуемый металл должен иметь толщину, не меньшую, чем 7-кратная глубина вдавливания шарика. В литературе указывается, что при применении квадратной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$  минимальная толщина исследуемого металла должна быть в 10,5 раза больше глубины отпечатка и в 1,5 раза больше диагонали отпечатка.

Используя приведенные разноречивые данные, ряд авторов [2] делает вывод о невозможности применения метода статического вдавливания непосредственно к продукции гальванических цехов.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы показать, что этот вывод неверен.

После детального исследования нами было установлено, во-первых, что при различной твердости основы и гальванического покрытия минимально допустимая толщина последнего изменяется и, во-вторых, что на базе найденного соотношения можно сделать окончательный вывод о возможности определения твердости гальванических покрытий методом вдавливания.

Ниже приводятся результаты некоторых экспериментов по рассматриваемому вопросу.

В целях более полного изучения зависимости между твердостью основы и минимальной толщиной гальванического покрытия в опытах был использован ряд электролитов, наиболее часто применяющихся на практике: медный цианистый, никелевый, серебряный, цианистый, хромовый, станнатный.

В качестве основы в наших опытах применялись пластинки из закаленной и мягкой стали, никеля, меди, серебра, олова, свинца. Это позволило нам исследовать влияние основы в широких пределах твердости от 10 до 1110 кг/мм<sup>2</sup>.

Перед нанесением слоя покрытия на основу последнюю тщательно полировали пастой ГОИ, а затем обезжировали дихлорэтаном и веи-ской известью. Анодами служили пластины из соответствующих металлов.

Определение толщины осаждаемого металла производили на основе расчета по привесу металла и проверяли на микрошлифах. Измерение производили на микроскопе типа МИМ-5. Определение твердости осадка производили на приборе типа ПМТ-3. Для получения сравнимых данных во всех опытах применяли определение числа твердости при диагонали, равной 10μ, однако метод нахождения этой диагонали и соответствующей ей твердости был несколько отличен от того метода, который предложен в литературе [7].

Вместо графического построения зависимости между твердостью и

величиной диагонали и последующей интерполяции мы находили эту величину непосредственно из данных опыта, меняя нагрузку на алмазную пирамиду до тех пор, пока не получали отпечаток с требуемой диагональю. При известном навыке в работе такой отпечаток может быть получен после трех-четырех измерений. Набор разновесов от 200 до 0,5 г гарантировал достаточную точность измерения.

Определение твердости гальванического покрытия может происходить двояким путем: либо вдавливанием алмазной пирамиды перпендикулярно поверхности образца, либо вдавливанием пирамиды параллельно поверхности (т. е. в торец слоя).

Очевидно, что в обоих случаях приходится иметь дело с неоднородностью различных слоев по твердости. Однако в случае вдавливания пирамиды параллельно поверхности эта разница в твердости разноудаленных от основы зон должна проявиться еще резче, чем в случае измерения твердости вдавливанием перпендикулярно поверхности, так как в первом случае в сферу измерения попадут слои, находящиеся на расстоянии 10 μ друг от друга (при диагонали отпечатка, равной 10 μ), а во втором случае глубина погружения алмазной пирамиды с углом при вершине 136° будет составлять всего  $\frac{10}{7} = 1,3 \mu$ .

Кроме того, определение твердости покрытия вдавливанием наконечника в торец требует в данных условиях толщины покрытия свыше 10 μ и не может быть непосредственно применено к продукции гальванических цехов, так как связано с необходимостью изготовления микрошлифов. На основании всего вышесказанного был сделан вывод о целесообразности проведения испытаний вдавливанием пирамиды перпендикулярно плоскости образца.

На результаты измерения микротвердости большое влияние оказывает подготовка поверхности образца к испытанию. При шлифовке и полировке металла происходит наклеп, повышающий твердость. Су-



существует несколько способов получения поверхности металла без наклепа. Одним из распространенных способов является простое травление поверхности. Однако, как показала О. С. Бочвар [8], травление приводит к разрыхлению поверхностных слоев и снижению их твердости.

Наиболее перспективным, по мнению М. М. Хрушова [9], является метод электрополировки, позволяющий получать истинную, неискаженную структуру, свободную от всяких следов наклепа.

При осаждении меди и серебра из цианистых ванн, а также олова

из щелочной ванны, никеля и хрома измерение твердости может быть произведено непосредственно без предварительной механической и электрохимической полировки поверхности, так как упомянутые металлы в этих условиях осаждаются в мелкокристаллической форме, позволяющей достаточно точно определять величину отпечатка.

В таблице приведены результаты проведенных экспериментов. Как показали опыты, во всех вариантах осаждения существует определенная минимальная толщина осадка, при которой твердость его приобретает стабильное значение. Исключение

*Результаты определения минимальной толщины осадка меди, серебра, никеля, олова и хрома на различные основы*

| Покрытие | Электролит<br>г/л                                                                                                                                           | Температура, °C | Плотность тока<br>$D_K, \text{a/dm}^2$ | Выход по току<br>% | Основа              | Твердость основы<br>$H_{10}, \text{кг/мм}^2$ | Минимальная<br>толщина осадка<br>$\mu$ | Устанавливаемая<br>твердость |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|
| Медь     | CuCN — 31<br>KCN — 12<br>K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> — 7                                                                                                 | 18              | 0,5                                    | 64                 | Закаленная<br>сталь | 1080                                         | 1,5                                    | 179—188                      |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Никель              | 418                                          | 1,5                                    |                              |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Серебро             | 111                                          | 3,0                                    |                              |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Олово               | 37                                           | 4,0                                    |                              |
| Серебро  | AgCN — 35<br>KCN — 37<br>K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> — 10                                                                                                | 18              | 0,5                                    | 95                 | Закаленная<br>сталь | 1080                                         | 1,5                                    | 108—112                      |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Олово               | 37                                           | 3,0                                    |                              |
| Никель   | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O — 200<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O — 160<br>NaCl — 20<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — 20 | 18              | 1,0                                    | 95                 | Закаленная<br>сталь | 1080                                         | 1,5                                    | 408—418                      |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Латунь              | 148                                          | 6—7                                    |                              |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Серебро             | 111                                          | 8                                      |                              |
|          |                                                                                                                                                             |                 |                                        |                    | Олово               | 37                                           | 10                                     |                              |
| Олово    | Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O — 90<br>NaOH — 25<br>CH <sub>3</sub> COONa — 15<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> — 2                    | 70              | 1,0                                    | 80                 | Закаленная<br>сталь | 1080                                         | 1,5—1,7                                | 37                           |
| Хром     | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 270                                                                                                                        | 70              | 25                                     |                    | Закаленная<br>сталь | 1080                                         | 1—1,5                                  | 725                          |
|          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — 2,5                                                                                                                        | 60              | 25                                     |                    | Закаленная<br>сталь | 1080                                         | 0,5                                    | 900                          |
|          |                                                                                                                                                             | 50              | 25                                     |                    | Латунь              | 148                                          | 23—24                                  | 1110                         |

в этом отношении представляют хромовые осадки, твердость которых весьма сильно зависит от условий осаждения. Этот факт не расходится с известными литературными данными.

На основе данных таблицы можно установить зависимость между минимальной толщиной гальванических покрытий и их твердостью на различных основах. Эта зависимость представлена на рис. 1 и 2 и выра-

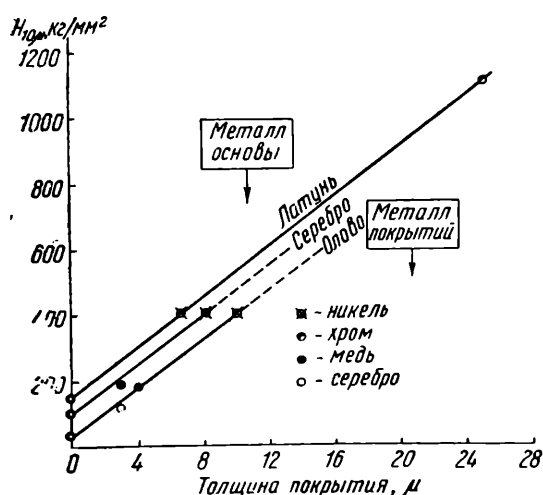


Рис. 1. Минимальная толщина гальванического покрытия на различных основах в зависимости от твердости покрытия

жается прямыми, пересекающимися с осью ординат в точках, соответствующих твердости основы, причем прямые на графиках располагаются параллельно одна другой.

Как уже указывалось ранее, измерения числа твердости производились при диагонали отпечатка в 10 м. Весьма интересным являлось изучение соотношения между минимальной толщиной гальванического покрытия и величиной диагонали отпечатка. С этой целью нами были поставлены опыты по определению минимальной толщины оловянного покрытия на стали и никелевого покрытия на латуни при различных диагоналях отпечатка.

Как видно из рис. 3 и 4, существует прямая пропорциональность между минимальной толщиной гальванического покрытия и величиной диагонали. Это обстоятельство дает

возможность еще более упростить расчет минимальной толщины гальванического покрытия для определения микротвердости методом вдавливания и предложить для расчета минимальной толщины гальванических покрытий следующие эмпирические формулы:

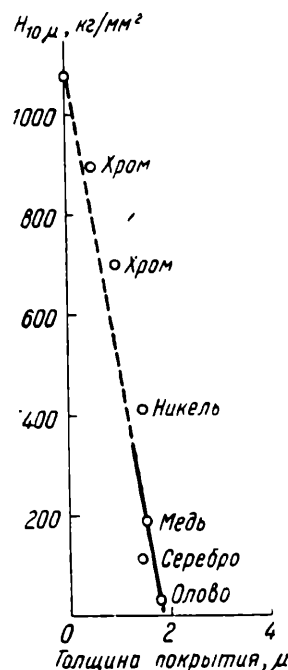


Рис. 2. Минимальная толщина гальванического покрытия на стальной основе

$$l = \frac{(H_1 - H_2) d}{420}$$

(основа мягче покрытия);

$$l = \frac{(H_2 - H_1) d}{6500}$$

(основа тверже покрытия).

Здесь  $l$  — минимальная толщина покрытия, м;  $H_1$  — твердость покрытий в  $\text{кг/мм}^2$  при диагонали отпечатка 10 м;  $H_2$  — твердость основы в  $\text{кг/мм}^2$  при диагонали отпечатка 10 м;  $d$  — диагональ отпечатка, м.

Полученные результаты позволяют обсудить вопрос относительно соотношения толщины покрытия и глубины вдавливания (или диаметра отпечатка).

Наши данные показывают, что в случае, когда основа тверже покрытия, это отношение не превышает 1,5; так, например, для случая осаждения олова на закаленную сталь минимальная толщина гальванического покрытия равняется 1,7 м, глубина вдавливания наконечника при диагонали отпечатка 10 м рав-

на 1,3  $\mu$ , а отношение их  $1,7 : 1,3 = 1,3$ ; в случае, если основа мягче

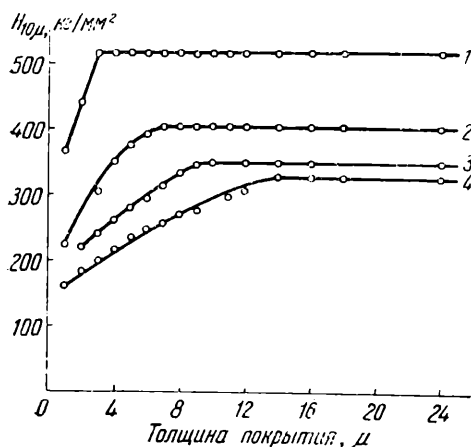


Рис. 3. Зависимость твердости от толщины никелевого покрытия на латунной основе при различных диагоналях отпечатка:

1 — 5  $\mu$ ; 2 — 10  $\mu$ ; 3 — 15  $\mu$ ; 4 — 20  $\mu$

покрытия, оно может практически возрасть до 20 (например хромовое покрытие на латуни).

Таким образом, для случая, когда основа тверже покрытия, это отношение в 3—5 раз меньше значений, встречающихся в литературе. Наоборот, для случая, когда основа мягче покрытия, отношение может быть почти вдвое больше значений, полученных другими исследователями [5].

### Выводы

1. Изучено влияние твердости основы на твердость гальваническо-

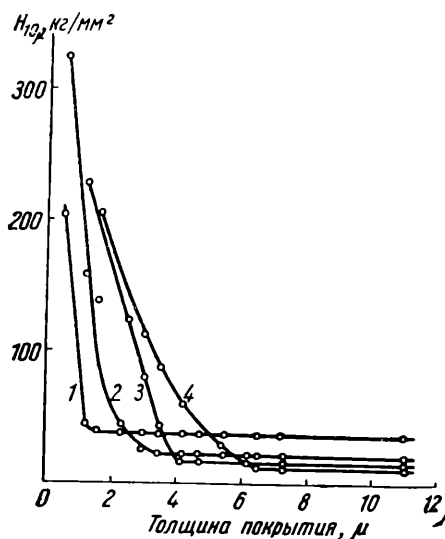


Рис. 4. Зависимость твердости оловянного покрытия от его толщины на стальной основе при различных диагоналях отпечатка:

1 — 10  $\mu$ ; 2 — 20  $\mu$ ; 3 — 30  $\mu$ ; 4 — 40  $\mu$

го осадка на ряде гальванических покрытий.

2. Показана возможность применения метода статического вдавливания для определения микротвердости гальванических покрытий.

3. Предложены расчетные формулы для определения минимальной толщины гальванического покрытия, при которой возможно определение твердости методом вдавливания.

4. Показано, что отношение толщины покрытия к глубине вдавливания при применении более твердой основы, чем покрытие, должно быть не меньше 1,5; при применении более мягкой основы — должно быть не меньше 20.

### ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Орлова и Д. С. Абрамсон, Контроль электролитов и качества гальванопокрытий, Машгиз, (1950).
- Г. О. Нейль, Твердость металлов и ее измерение, Металлургиздат (1940).
- Биллитер, Основы гальванотехники, ОНТИ (1937).
- П. Б. Краевский и Л. П. Адамович, Контроль электролитов гальванических ванн и покрытий, Металлургиздат (1941).
- Костецкий и Топеха, Заводская лаборатория, №V, 8 (1938).
- Трансеккине Фарад. Сосайти, 27, 41—51 (1931).
- М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Микротвердость, определяемая методом вдавливания, Изд. АН СССР (1943).
- О. С. Бочвар, Исследование методов подготовки шлифов для испытания на микротвердость. Труды совещания по микротвердости, Изд. АН СССР (1951).
- М. М. Хрущов, Основные задачи развития метода микротвердости. Труды совещания по микротвердости, Изд. АН СССР (1951).

С. В. ВЕНЦЕЛЬ

## ПОСТРОЕНИЕ ЛИНИИ ИЗНОСА ДВИГАТЕЛЕЙ, ИМЕЮЩИХ ФИЛЬТРЫ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ

Существующие стандартные показатели качества масла в недостаточной степени характеризуют его эксплуатационные свойства, и поэтому основным методом оценки масла являются сравнительные моторные испытания.

Широкое применение при проведении таких испытаний получило построение «линии износа» (ОСТ 3878—47). Этот метод, как известно, основан на определении концентрации железа в пробах отработанного масла. Однако за последнее время «линия износа» находит все меньшее применение. Это объясняется тем, что двигатели новых конструкций выпускаются почти исключительно с фильтрами тонкой очистки, для испытания которых этот метод совершенно не применим.

Для испытания двигателей с фильтрами тонкой очистки может быть применен иной метод, основанный на тех же принципах, что и метод построения линии износа, но математически более точный.

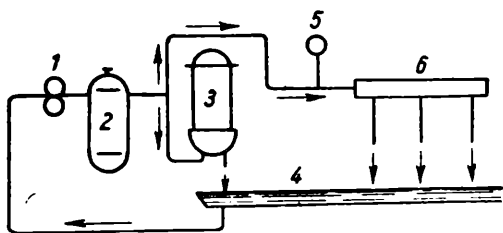


Рис. 1. Принципиальная схема масляной системы двигателя с фильтром тонкой очистки:

1 — насос; 2 — грубый фильтр; 3 — фильтр тонкой очистки; 4 — картер двигателя; 5 — манометр; 6 — масляная система двигателя

На рис. 1 показана принципиальная схема масляной системы двигателя с фильтром тонкой очистки. Такая система схематически, в виде расчетной схемы, может быть представлена так, как это показано на рис. 2. Бак содержит в себе все масло ( $Q$ ), циркулирующее в основном контуре: масляный насос — магистраль — картер — масляный

насос. Это масло расходуется (угар) в количестве  $q_p$  г/час. Из основного контура часть масла ответвляется к фильтру тонкой очистки в количестве  $q_\phi$  г/час, соответствующем его производительности. Очищенное масло из фильтра непрерывно поступает в масляную систему. Кроме

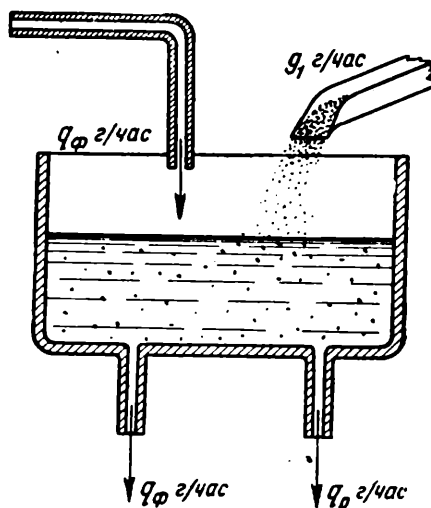


Рис. 2. Расчетная схема масляной системы двигателя с фильтром тонкой очистки

того, в масло непрерывно поступают продукты износа, в частности частицы железа в количестве  $g_1$  г/час.

Принимая те же допущения, которые положены в основу построения «линии износа», считаем в дальнейшем, что поступающее в масло железо распределяется равномерно по всему объему системы и, в частности, пропорциональные его количества уходят со сгорающим маслом, а также в фильтр тонкой очистки.

Для вывода расчетной формулы примем следующие обозначения:  $x$  — количество железа в картерном масле после  $t$  часов работы двигателя, г;  $\varepsilon$  — соответствующая концентрация железа в масле в граммах железа на грамм масла;  $x_0$ ,  $\varepsilon_0$  — количество железа и его концентра-

ция в масле в начальный момент;  
 $\varepsilon_{\Phi}$  — концентрация железа в масле,  
 выходящем из фильтра тонкой очистки.

Найдем аналитические закономерности накопления железа в масле. Если система проработала  $t$  часов, то концентрация железа в масле будет равна:

$$\varepsilon = \frac{x}{Q - q_p \cdot t}. \quad (1)$$

Скорость накопления железа в картерном масле будет:

$$\frac{dx}{dt} = g_1 + \varepsilon_{\Phi} \cdot q_{\Phi} - \frac{x}{Q - q_{pt}} (q_p + q_{\Phi}),$$

или, переписывая иначе:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{q_p + q_{\Phi}}{Q - q_{pt}} \cdot x = g_1 + \varepsilon_{\Phi} \cdot q_{\Phi}. \quad (2)$$

Обозначим:

$$\begin{aligned} q_p + q_{\Phi} &= q_1; \\ q_1 + \varepsilon_{\Phi} \cdot q_{\Phi} &= g. \end{aligned} \quad (3)$$

Напишем исходное дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} + \frac{q_1}{Q - q_p \cdot t} x = g. \quad (4)$$

Общий интеграл уравнения будет:

$$\begin{aligned} x &= c(Q - q_p \cdot t)^{\frac{q_1}{q_p}} + \\ &+ \frac{g}{q_{\Phi}} (Q - q_{pt}). \end{aligned} \quad (5)$$

В начальный момент  $t = 0$ ;  $x = x_0$ .

$$c = \left( x_0 - \frac{g}{q_{\Phi}} Q \right) \cdot Q^{-\frac{q_1}{q_p}}.$$

Подставив значение  $c$  в выражение (5), получим:

$$\begin{aligned} x &= x_0 \left( 1 - \frac{q_{pt}}{Q} \right)^{\frac{q_1}{q_p}} + \\ &+ \frac{gQ}{q_{\Phi}} \left( 1 - \frac{q_{pt}}{Q} \right) \left[ 1 - \left( 1 - \frac{q_{pt}}{Q} \right)^{\frac{q_{\Phi}}{q_p}} \right]. \end{aligned}$$

Имея в виду выражения (1) и (3), получим для концентрации железа  $\varepsilon$  следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{q_{pt}}{Q} \right)^{\frac{q_{\Phi}}{q_p}} + \\ &+ \frac{g + \varepsilon_{\Phi} \cdot q_{\Phi}}{q_{\Phi}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{q_{pt}}{Q} \right)^{\frac{q_{\Phi}}{q_p}} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Выражение (6) может быть значительно упрощено. В самом деле, показатель степени  $\frac{q_{\Phi}}{q_p}$  всегда яв-

ляется большой величиной. Так, для автотракторных двигателей производительность фильтров тонкой очистки имеет величину порядка нескольких десятков килограммов в час. Расход масла этими двигателями, как правило, не превышает 0,1—

0,2 кг/час. Величина  $1 - \frac{q_{pt}}{Q}$ , являющаяся в уравнении (6) основанием степени, — всегда правильная дробь. Эти соображения дают нам основания пренебречь величиной

$\left( 1 - \frac{q_{pt}}{Q} \right)^{\frac{q_{\Phi}}{q_p}}$  в уравнении (6) и тогда:

$$\varepsilon \approx \frac{g + \varepsilon_{\Phi} \cdot q_{\Phi}}{q_{\Phi}} = \frac{g}{q_{\Phi}} + \varepsilon_{\Phi}. \quad (7)$$

Выражение (7) показывает закономерность изменения концентрации железа в масле в случае фильтра тонкой очистки и может быть использовано для разработки общей теории старения масла в системах с такими фильтрами.

Из выражения (7) непосредственно получаем:

$$g = q_{\Phi} \cdot (\varepsilon - \varepsilon_{\Phi}). \quad (8)$$

Таким образом, методика проведения испытаний сводится к следующему. Так же, как и при построении стандартной «линии износа», отбираются пробы масла из системы в начале и в конце каждого этапа. Один раз за этап замеряется производительность фильтра тонкой очистки и берется проба выходящего из него масла. Пробы масла анализируются на содержание железа. По результатам анализа по формуле (8) определяется количество железа, снятого за этап  $g$ . Полученные значения  $g$  откладываются в

системе координат в функции времени работы двигателя. Оценка результатов испытаний по таким кривым производится по тем же принципам, что и оценка «линии износа». На рис. 3 показан возможный

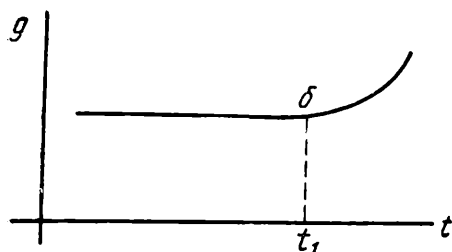


Рис. 3. Изменение во времени содержания железа в масле

характер изменения величины  $g$  во времени. Из рис. 3 видно, что масло следует заменить тогда, когда  $t = t_1$ , так как в точке  $b$  заканчивается установившийся период и начинается возрастание количества железа в масле.

Для иллюстрации предлагаемой методики приведем пример построения линии для случая испытания мощного транспортного дизеля. Испытание проводилось зимой в течение 60 час. в условиях пробега по шоссе дорожке. В масляную систему был включен на ответвлении фильтр тонкой очистки. Пробы масла из картера отбирались через каждые 15 час. работы. Одновременно замерялась производительность фильтра тонкой очистки и отбирались пробы масла, прошедшего

через фильтр. Результаты анализов масла были обработаны по нашему методу. По формуле (8) было определено количество железа  $g$ , поступающее в масло за час работы двигателя. Результаты испытания показаны на рис. 4.

Производительность фильтра, а также концентрация  $\epsilon_p$  в масле, прошедшем тонкую фильтрацию, оставались в течение испытания приблизительно постоянными.

Рассмотрение рис. 4 показывает, что износ двигателя был вначале

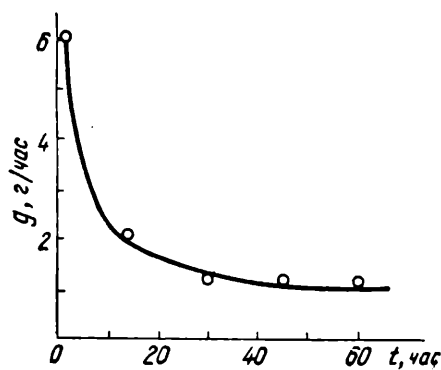


Рис. 4. Результаты испытания мощного транспортного дизеля

повышенным, а затем стабилизировался на уровне 1,2 г/час; необходимости в замене масла в пределах проведенного испытания не было.

Предлагаемый метод может быть применен при испытаниях любых двигателей, снабженных фильтрами тонкой очистки как в заводских, так и в эксплуатационных условиях.

С. Я. ВЕЙЛЕР и Л. А. ШРЕЙНЕР

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СМАЗОЧНОГО ДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКЕ

(Институт физической химии Академии наук СССР)

Отсутствие простых и рациональных лабораторных методов исследования смазочных материалов в процессах обработки металлов давлением и, в частности, при глубокой вытяжке не позволяет проводить исследования в необходимом объеме и часто приводит к применению малоэффективных смазок.

В данной статье предлагается разработанный нами новый метод исследования смазок при глубокой вытяжке металлов с утонением стенки [1], обладающий некоторыми преимуществами по сравнению с ранее примененным методом продавливания шарика через сквозное отверстие в металлическом образце [2]. Принцип этого метода заключается в измерении тангенциальных и нормальных усилий при вытяжке полоски металла с утонением стенки.

Схема прибора изображена на рисунке. На U-образном жестком динамометре (упругой скобе) 1 на определенном расстоянии одна от другой укреплены две круглые цилиндрические матрицы 2. Плоский пуансон 3 с наложенным на него образцом 4 продавливается прессом 5 сквозь матрицы. Упругие деформации прогиба динамометра, определяющие нормальные усилия вытяжки, измеряются индикатором 6, прикрепленным к одной из сторон динамометра 1. Можно применять обычный индикатор с ценой деления 0,01 мм. Для особо точных измерений желательно применение индикатора с ценой деления 0,001 мм.

Продавливание пуансона с наложенным плоским образцом (вытяжка) осуществляется на любом лабораторном прессе, позволяющем измерять давление на пуансон и

варьировать скорость деформации. Изменяя зазор между матрицами и пуансоном, можно осуществить вытяжку при различных степенях деформации вплоть до обрыва образ-

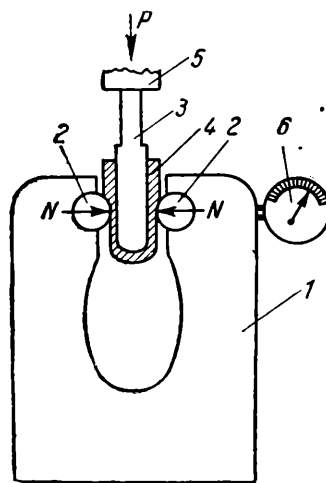


Схема прибора для исследования смазочного действия методом вытяжки

ца. Пуансон изготавливается таким образом (см. рисунок), чтобы он после вытяжки образца (особенно в случае обрыва образца) не застревал между матрицами, а легко проваливался. Поэтому часть пуансона, обращенная к прессу, должна быть тоньше рабочей части пуансона на 1,5—2 мм.

Изменение зазора достигается применением пуансона, состоящего из ряда секций, создающих различную степень деформации. Матрицы и пуансоны изготавливаются из инструментальной стали; рабочие поверхности их цементируются, хромируются и полируются. Можно применять матрицы из твердого сплава.

При помощи разработанного метода можно одновременно определить тангенциальное усилие вытяж-

ки  $P$  и нормальное сжимающее усилие  $N$ . Эти данные позволяют вычислить отношение  $\frac{P}{N}$ , эффективное напряжение вытяжки  $\sigma_1 = \frac{P}{2S_1}$  и растягивающее напряжение  $\sigma_2 = \frac{P}{2S_2}$  (где  $S_1$  — площадь поперечного сечения «снятого» слоя и  $S_2$  — площадь поперечного сечения образца после вытяжки).

ски металла (Ст. 2) размером  $40 \times 10 \times 1$  мм. Из табл. 1 видно, что эффективное напряжение вытяжки  $\sigma_1$  в этих пределах мало зависит от степени деформации. Растягивающее напряжение в протянутой части образца  $\sigma_2$  с увеличением степени деформации возрастает, достигая наибольшего значения при обрыве образца ( $\sigma_2 = 98,8$  кг/мм<sup>2</sup>). Отношение  $\frac{P}{N}$  увеличивается, и макси-

Таблица 1

Результаты исследования вытяжки без смазки при различных степенях деформации

| Тангенциальное усилие вытяжки $P$<br>кг | Нормальные сжимающие усилия, $N$<br>кг | $\frac{P}{N}$ | Площадь поперечного сечения снятого слоя<br>мм <sup>2</sup> | Площадь поперечного сечения образца после вытяжки<br>мм <sup>2</sup> | Степень деформации, % | Эффективное напряжение вытяжки<br>кг/мм <sup>2</sup> | Растягивающее напряжение<br>кг/мм <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 100                                     | 800                                    | 0,12          | 1,4                                                         | 18,6                                                                 | 7                     | 70                                                   | 5,4                                            |
| 200                                     | 1210                                   | 0,17          | 2,8                                                         | 17,2                                                                 | 14                    | 70                                                   | 11,6                                           |
| 300                                     | 1430                                   | 0,21          | 4,4                                                         | 15,6                                                                 | 22                    | 70                                                   | 19,2                                           |
| 400                                     | 1560                                   | 0,25          | 6,2                                                         | 13,8                                                                 | 31                    | 63                                                   | 29,0                                           |
| 630                                     | 1860                                   | 0,35          | 8,0                                                         | 12,0                                                                 | 40                    | 79                                                   | 53,0                                           |
| 750                                     | 2000                                   | 0,38          | 9,8                                                         | 10,2                                                                 | 49                    | 75                                                   | 73,5                                           |
| 850                                     | 2100                                   | 0,41          | 1,4                                                         | 8,6                                                                  | 57                    | 74                                                   | 98,8                                           |

Определение величины  $N$  дает возможность более детально исследовать некоторые особенности проведения смазочных материалов и может быть рекомендовано при выборе новых смазок и выяснении механизма их действия.

При сравнительных испытаниях смазочных материалов и повседневном контроле достаточно только определение  $P$ . В этом случае можно применять прибор более простой конструкции (без измерения нормальных усилий  $N$ ), т. е. матрицы в нем могут быть укреплены жестко и неподвижно.

Приведем некоторые данные, полученные разработанным методом на приборе с упругими матрицами. В табл. 1 приведены результаты исследования вытяжки без смазки (всухую) при различных степенях деформации вплоть до обрыва образца. Вытяжке подвергались поло-

малыю значение его также достигается при обрыве. Отношение  $\frac{P}{N}$

зависит от смазочных свойств среды. При обрыве образца без смазки  $\frac{P}{N} = 0,39$ , при смазке четыреххло-

ристым углеродом  $\frac{P}{N} = 0,67$ , мине-

ральным маслом  $\frac{P}{N} = 0,34$  и окис-

ленным парафином  $\frac{P}{N} = 0,25$ . Пос-

ле определенного числа повторных пропусков образца через матрицы  $\frac{P}{N}$  для данной смазки становится

постоянным и может быть названо условным коэффициентом трения; последний для четыреххлористого углерода равен 0,28 и для окисленного парафина 0,12.



Эффективное напряжение вытяжки  $\sigma_1$  зависит от механических свойств металла и природы смазки, ее структурно-механических свойств и поверхностной активности.

В табл. 2 показано влияние различных смазок на эффективное напряжение  $\sigma_1$  для Ст. 2 и латуни.

Таблица 2

*Влияние различных смазок на величину эффективного напряжения для латуни и Ст. 2*

| Смазка                                | Эффективное напряжение вытяжки $\sigma_1$ , кг/мм <sup>2</sup> (среднее значение) |        |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|
|                                       | Ст. 2                                                                             | латунь |
| Без смазки . . . . .                  | 71                                                                                | 55     |
| 5 %-ный водный раствор мыла . . . . . | 63                                                                                | 33     |
| Веретенное масло 3 .                  | 67                                                                                | 40     |
| Оксисленный парафин                   | 43                                                                                | 25     |
| Четыреххлористый углерод . . . . .    | 106                                                                               | 83     |

Из табл. 2 видно, что активные смазки значительно уменьшают тангенциальные усилия вытяжки по сравнению с вытяжкой всухую, а жидкости типа четыреххлористого углерода, наоборот, увеличивают усилия вытяжки и тем затрудняют проведение процесса.

Максимально возможная степень деформации (способность металла к глубокой вытяжке) также зависит от физико-химических свойств смазки. Смазочная среда оказывает влияние на структуру и механические свойства поверхностного слоя металла.

При одной и той же степени деформации микротвердость на поверхности образца после вытяжки его с четыреххлористым углеродом выше, а с активной смазкой ниже, чем при вытяжке без смазки.

Жирные кислоты, спирты и углеводороды, имеющие точку плавления 50—70°, в твердом состоянии (при 15°) уменьшают тангенциальные усилия, а в жидком состоянии (с низкой вязкостью) при температуре 90° резко увеличивают усилия вытяжки и ведут себя подобно четыреххлористому углероду.

Такое весьма интересное поведение ряда поверхностно-активных, маловязких жидкостей — их «отрицательное» смазочное действие в процессах обработки давлением — до сих пор еще недостаточно изучено, но, повидимому, связано с проникновением их в деформируемый металл и с повышением его поверхностного упрочнения при обработке [3].

Водные смазки, содержащие поверхностно-активные вещества и коллоидные наполнители, мало изменяют свои смазочные свойства при повышенных температурах до 80—90°.

### Выводы

1. Разработан лабораторный метод исследования, моделирующий процесс глубокой вытяжки металлов с утонением стенки и позволяющий одновременно снимать диаграммы «тангенциальное усилие — ход пуансона»  $P = f(h)$  и «нормальное усилие — ход пуансона»  $N = f(h)$ . Этим методом можно исследовать эффективность смазочных материалов при глубокой вытяжке металлов и определять способность металла к глубокой вытяжке в лабораторных условиях путем измерения максимально возможной степени деформации.

2. Разработанный метод позволяет исследовать эффективность смазочных материалов различной консистенции при глубокой вытяжке металлов, а также определять смазочное действие органических пленок и пластичных металлических покрытий при различных температурах.

3. Установлено, что важными характеристиками смазочного действия является эффективное напря-

жение вытяжки и условный коэффициент трения.

4. Прибор может быть рекомендован заводским лабораториям для определения эффективности смазочных материалов при глубокой вытяжке с утонением стенки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Вейлер, Л. А. Шрейнер и П. А. Ребиндер, Доклады АН СССР, 3, 73 (1950).
2. С. Я. Вейлер и Л. А. Шрейнер, Доклады АН СССР, 2, 68 (1949).
3. Т. Ю. Любимова, Журнал технической физики, II, 20 (1950).

Р. С. НИКОЛАЕВ

## ОБ ОДНОМ ВИДЕ ИЗЛОМА В СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта)

При статическом растяжении в изломах образцов довольно часто встречаются отдельные светлосерые пятна, отличающиеся от остального излома как цветом, так и характером поверхности. Наличие такого рода пятен не сопровождается снижением механических свойств, а микроскопическое исследование никогда не обнаруживает около них каких-либо особенностей в строении металла. Происхождение пятен объясняется характером самого разрушения образца:

дельные надрывы, раскрывшиеся при растяжении. При наличии флокенов обрыв образца происходит преждевременно по одному или нескольким из них.

При работе деталей флокены часто служат началом для возникновения постепенно растущих трещин усталости. Развивающиеся в головках рельсов изготовленных по старой технологии «пятна усталости» (рис. 1) представляют собой один из примеров развития таких трещин. Эти тре-

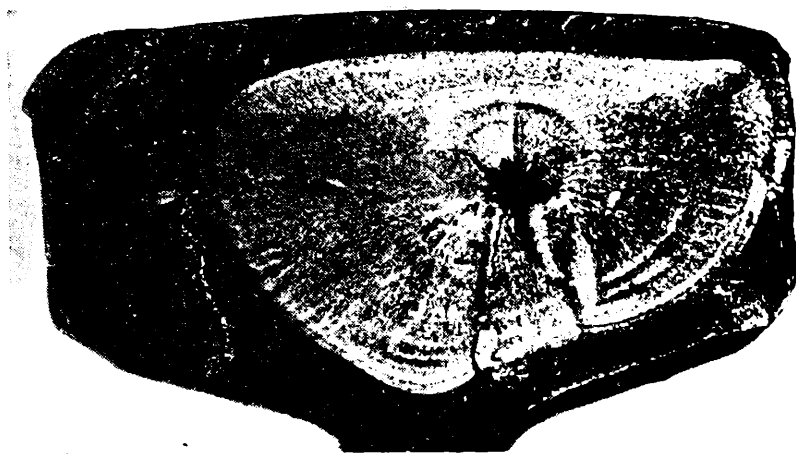


Рис. 1. «Пятно усталости» в головке рельса, развившееся от флокена

они представляют собой внутренние надрывы, предшествовавшие общему разрушению образца.

В изломах встречаются и другие, более ярко выраженные пятна, имеющие зернистое строение и обычно серебристо-белый цвет — это волосные надрывы-флокены. Возле них структура металла также не изменяется, но механические свойства образца (относительное сужение и удлинение) катастрофически падают. Кроме того на поверхности образцов, вырезанных из металла с флокенами, наблюдаются от-

щипы возникают от флокенов преимущественно в успокоенном мартеповском металле. В бессемеровских рельсах, изготовленных по старой технологии, такие пятна развиваются от надрывов, раскатанных газовых пузырей, заполненных сегрегатом.

Развиваются эти «пятна усталости» под действием весьма сложного объемного распределения напряжений, возникающего в условиях работы головки рельса под колесами движущихся составов. При испытании рельса на изгиб под пульсатором воспроизвести такого рода «пятна уста-

лости» не удается. Трещина, как правило, возникает от поверхности в наиболее напряженных зонах даже при наличии вышеуказанных пороков в рельсовой стали. Удается воспроизвести появление этого вида разрушения лишь под катящейся нагрузкой, вызывающей изгиб, кручение и контактные напряжения.

Однако в некоторых случаях подобного характера «пятна усталости» возникают при усталостных испытаниях на изгиб—кручение.

На рис. 2 приводится вид излома образца кипящей стали, который после це-

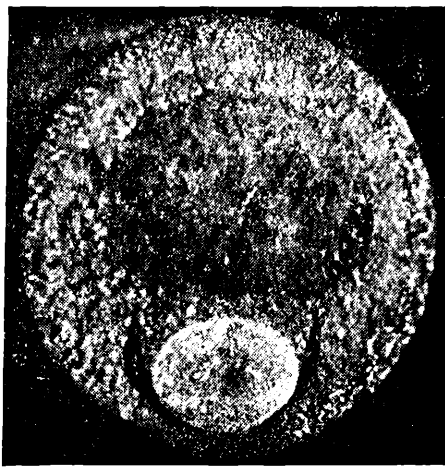


Рис. 2. «Пятно усталости» в цементированном образце кипящей стали при усталостном испытании на кручение—изгиб

ментации испытывался на изгиб—кручение. Начальная трещина в виде овального пятна возникла под слоем цементации

Произведенное металлографическое исследование зоны возникновения начальной трещины показало, что овальная трещина — небольшое «пятно усталости», появилась от надрыва ликвационной полосы — раскатанного газового пузыря, заполненного сегрегатом. На рис. 3 приводится микроструктура продольного разреза через место возникновения начальной трещины (край ее виден слева).

Светлые полосы состоят из твердого раствора  $\alpha$ -железа, богатого фосфором. Они представляют собой вытянутые газовые пузыри, заполненные сегрегатом. Эти полосы не растворяют углерода при цементации и состоят из крупных зерен феррита с многочисленными неметаллическими включениями. После закалки они не изменили своего строения. Помимо весьма низкого предела выносливости, металл этих полосок имел ряд концентраторов напряжений в виде продуктов раскисления стали алюминием — включений глинозема (рис. 4). Микроисследование обнаружило наличие надрывов металла в этих полосках, именно в зоне расположения включений глинозема. Такого рода трещины заметны в верхнем правом углу приводимой микрофотографии. Надрывы хрупкого фосфористого феррита послужили острым концентратором напряжений и вызвали развитие постепенно растущей трещины, по виду весьма похожей на «пятна усталости» в рельсах.

Вытянутые в виде цепочек включения глинозема и алюмосиликатов сами по себе часто служат началом для развития усталостных трещин и расслоений при работе деталей. На рис. 5 показана поверхность головки рельса с раскрытым горизонтальным расслоением. Эллиптическая трещина развивалась на некоторой глубине под



Рис. 3. Светловина — раскатанный газовый пузырь, заполненный сегрегатом. Травление 4%-ной  $\text{HNO}_3$ .  $\times 100$

в связи с тем, что именно в этой зоне напряжения превысили предел выносливости основного металла.

поверхностью катания от вытянутых раскатанных газовых пузырей, волокнистые следы которых заметны в середине ука-



Рис. 4. Включения глинозема в светловине и начальный надрыв около них (в верхнем правом углу). До травления.  $\times 100$

занной трещины. Стенки пузырей сварились, сегрегата около них обнаружено не было. При исследовании продольных микрошлифов в зоне возникновения трещины, как правило, наблюдаются весьма многочисленные включения глинозема, расположенные в виде цепочек (рис. 6). Чрезвычайно твердые и хрупкие включения глинозема служат началом для возникновения продольных расслоений не только в рельсах, но также и в бандажах.

На рис. 7 приводится вид отслаивания металла от поверхности катания бандажа. Развитие постепенно растущей трещины (усталости) происходило от сравнительно короткой полоски. Микроисследование продольного сечения через место возникновения трещины обнаружило наличие выгнутых включений глинозема (рис. 8).

В изломах разрывных образцов местные загрязнения стали глиноземом дают характерные небольшие округлые пятна (рис. 9). Разрыв образца при этом происходит от этого пятна при весьма пониженных пластических и вязких свойствах.



Рис. 5. Горизонтальное расслоение головки рельса ( $1/2$  натуральной величины)



Рис. 6. Цепочки включений глинозема, послужившие началом для возникновения горизонтального расслоения головки рельса



Рис. 7. Отслаивания металла на поверхности катания бандажа



Рис. 8. Вытянутые включения глинозема, послужившие началом для отслаивания на поверхности катания бандажа. До травления.  $\times 103$



Рис. 9. Вид излома разрывного образца от бандажа



Рис. 10. Включения глинозема и алюмосиликатов в зоне небольшого пятна хрупкого разрушения образца от бандажа. До травления.  $\times 100$

Микроследование продольных шлифов, вырезанных через такие пятна, как правило, обнаруживает значительные загрязнения стали включениями глиноземом и алюмосиликатами (рис. 10).

Таким образом, наличие описанных выше пятен в усталостных и в разрывных образцах характеризует дефектность стали определенного типа.

О. Л. БЕНДРЫШЕВ и В. Б. ПЕТЬКО

## НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ УДАРНОГО ОБРАЗЦА

При исследовании металла аварийных деталей размеры её кусков иногда не позволяют изготовить ударный образец нормальных размеров. Такие же затруднения возникают и при необходимости

Для обеспечения центрального расположения надреза в испытываемом куске металла шлифованный образец подвергают травлению в 50%-ном растворе HCl при температуре 50—60° для выявления зон

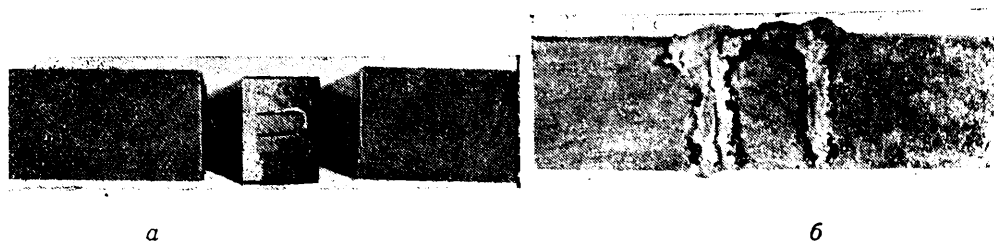


Рис. 1. Составной образец:  
а — детали составного образца; б — образец после сварки

определения поперечной ударной вязкости для прутков диаметром менее 55 мм.

Нами предложены и опробованы сварные, составные по длине, ударные образцы.

Составной образец изготавливается следующим образом. Из детали или прутка в требуемом направлении к прокатке вырезается металлическая призма сечением 12×12 мм и длиной не менее 15 мм. К последней с обеих сторон приварива-

сварки, являющихся границами испытываемого куска. Затем производят сверление или шлифование канавки в зависимости от твердости образца.

Сравнительные испытания ударной вязкости сварных и нормальных ударных образцов, изготовленных из одного прутка металла, не показали заметного различия в полученных результатах; расхождение колебалось в пределах 1 ккал/см<sup>2</sup>.

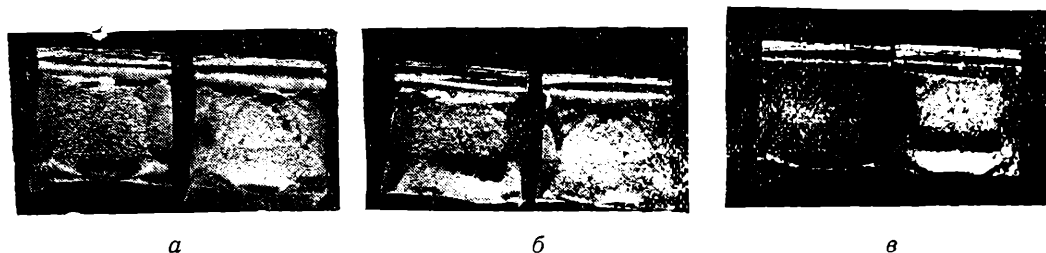


Рис. 2. Вид излома образцов:  
а — составной образец, длина призмы испытываемого металла 15 мм; б — составной образец, длина призмы испытываемого металла 20 мм; в — стандартный образец

ются два удлиняющих куска металла той же марки сечением 12×12 мм и длиной 25—30 мм. Сварка производится на электростыковой машине методом оплавления.

На рис. 1, а и б показаны детали составного образца и образец после сварки. При испытании кусков металла длиной более 35 мм достаточна приварка удлиняющей призмы только с одной стороны.

После сварки образцы подвергаются высокому отпуску при температуре 680° для облегчения последующей механической обработки. Затем производится строжка или фрезерование сваренных заготовок до сечения 10,5×10,5 мм, после чего образцы подвергаются термической обработке и окончательно механически обрабатываются в соответствии с ГОСТ 1524—42.

Металлографические исследования установили, что зона сварки распространяется до 2 мм и не оказывает существенного влияния на объем металла, участвующего в пластической деформации в зоне надреза, даже если испытываемый кусок металла самый короткий — 15 мм. Характер излома ударного образца также не меняется в зависимости от длины испытываемого куска металла (рис. 2).

Таким образом сварная конструкция ударного образца расширяет возможности определения величины ударной вязкости металла. Повидимому, описанный метод увеличения длины образца может быть распространен в случае необходимости и на другие виды образцов для механических испытаний металлов, если только участок сварки не будет располагаться в деформируемой зоне металла.

# ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Е. С. БОРИСЕВИЧ

## НОВЫЙ ПЕРЕНОСНЫЙ 14-ШЛЕЙФОВЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛОГРАФ ПОБ-14<sup>1</sup>

(Геофизический институт Академии наук СССР)

Автором данной статьи спроектирован переносный 14-шлейфовый магнитоэлектрический осциллограф ПОБ-14. Прибор рассчитан как для лабораторных, так и для выездных исследований. Габаритные размеры осциллографа с кассетой  $420 \times 220 \times 240$  мм, вес 16 кг.

На рис. 1 показан внешний вид осциллографа ПОБ-14. Корпус осциллографа представляет собой

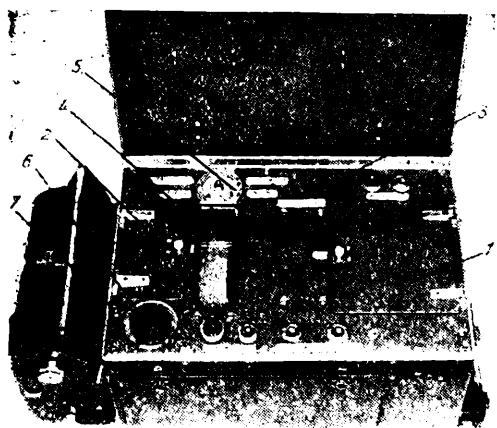


Рис. 1. Внешний вид осциллографа

сварной дюралюминовый ящик прямоугольной формы. Крышка прибора откидывается на петлях и запирается кнопочными запорами. Для облегчения юстировки оптики и доступа к основным узлам передняя стенка также откидывается на

петлях. С левой стороны расположена кассета, крепящаяся на вертикальных направляющих. На правой стенке имеются две штепсельные колодки для присоединения проводов, идущих от датчиков, две клеммы для соединения с источником питания, общий выключатель и сигнальная лампочка, указывающая, включен ток или нет. На той же стенке сверху имеются две клеммы для присоединения к одному из гальванометров внешнего отметчика времени типа контактных часов. Надобность в этом отметчике может возникнуть при записи медленно протекающих процессов.

Все приборы управления осциллографом находятся на верхней панели, расположенной под крышкой. Через дверцу 1 осуществляется доступ к блоку с гальванометрами; дверца 2 открывает доступ к осветителю гальванометров. Шестерня 3 служит для приведения в движение зеркального барабана развертывающего устройства. На экране 4 отображается регистрируемый процесс. Рядом с экраном расположен переключатель скоростей 5. Рукоятка переключателя 6 служит для регулирования накала лампы осветителя гальванометров.

Рядом с переключателем 6 расположена кнопка запора кассеты 7. При установке кассеты на осциллограф она автоматически запирается. Чтобы снять кассету, следует нажать кнопку 7, а затем извлечь кассету из направляющих. На панели виден также ряд выключателей и

<sup>1</sup> Прибор серийно выпускается Московским механическим техникумом.

сигнальных ламп. Их назначение понятно из расположенных рядом надписей.

Верхняя панель с приборами управления укреплена на корпусе с помощью шести винтов; отвернув винты, можно без труда снять панель и получить доступ ко всем узлам осциллографа.

В осциллографе устанавливается 14 гальванометров типа ГБ-V, собранных в общий блок с постоянным магнитом. Гальванометры изготовляются в пяти вариантах, с собственной частотой от 5000 до 100 гц и с чувствительностью от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  а/мм.м. Затухание, в зависимости от собственной частоты, предусмотрено как жидкостное, так и электромагнитное. Для прочерчивания на осциллограмме нулевой линии вместо одного из гальванометров может быть установлена специальная вставка. В осветителе гальванометров и отметчика времени установлены специальные осциллографные лампы с тонкой прямой спиралью (7 в; 0,55 а).

Запись производится на нормальной осциллографной бумаге шириной 120 мм. Осциллограф имеет две сменные кассеты с запасом бумаги по 12 м в каждой. Коробка скоростей с поворотными зубчатыми секторами вместе со сменными кассетами обеспечивает получение 6 различных скоростей бумаги: 2500; 640; 160; 40; 10 и 2,5 мм/сек.

Отметки времени наносятся в виде тонких поперечных штрихов с частотой 100 гц от щелевого вибратора. При работе на малых скоростях отметки времени могут наноситься одним из гальванометров, подключенным к контактным часам. Для визуального наблюдения за процессом записи в осциллографе имеется матовый экран с развертывающим устройством.

Электропитание осуществляется от источника постоянного тока напряжением 24 в. Потребляемый ток не превышает 4—5 а. Для работы при низких температурах предусмотрена возможность установки электрообогревателя с терморегулятором. При установке осциллографа

на исследуемом объекте, подвергающемся вибрациям, предусмотрена возможность подвешивания его на амортизационных жгутах.

На рис. 2 показана принципиальная оптическая схема осциллографа. Свет от специальной, миниатюрной осциллографной лампы 1 (7 в; 0,55 а) с тонкой прямой спиралью

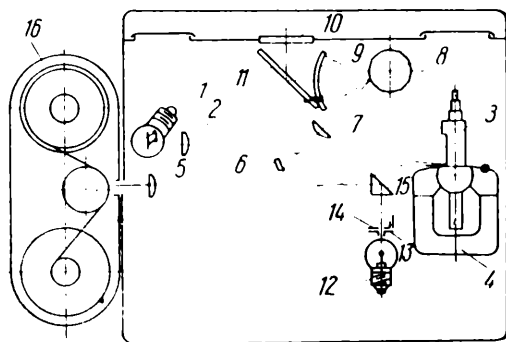


Рис. 2. Принципиальная оптическая схема осциллографа

проходит через цилиндрическую линзу 2 и в виде яркой горизонтальной полосы освещает окошки всех 14 гальванометров 3, собранных в общий блок с постоянным магнитом 4 (на схеме показан только один гальванометр). Пройдя через сферическую линзу, вставленную в окошко гальванометра, и отразившись от зеркала, установленного на подвесной системе, луч света вновь проходит через сферическую линзу в окошке гальванометра, через цилиндрическую линзу 5 и собирается на поверхности ведущего валика кассеты в виде яркой световой точки.

При колебаниях зеркала, наклеенного на подвесной системе гальванометра, отраженный от него луч света перемещается в горизонтальной плоскости и записывает на фотоленте, двигающейся в кассете с постоянной скоростью, кривую исследуемого процесса, развернутую во времени. Часть луча, идущего от гальванометра в кассету, отражается зеркалом 6, проходит через цилиндрическую линзу 7, отражается от грани вращающегося зеркального барабана 8 и в виде яркой световой точки скользит по



цилиндрическому матовому экрану 9. Через защитное стекло 10 можно видеть в зеркале 11 матовый экран, на котором отражается регистрируемый процесс.

На схеме показан также отметчик времени. Он состоит из осветителя 12, освещающего щелевую

Коробка скоростей позволяет устанавливать три различные скорости вращения выходного вала. Две другие скорости вращения выходного вала получаются при соединении шестерни  $z_{10}$ , установленной на входном валу, с шестерней  $z_{40}$ , сидящей на выходном валу; или при

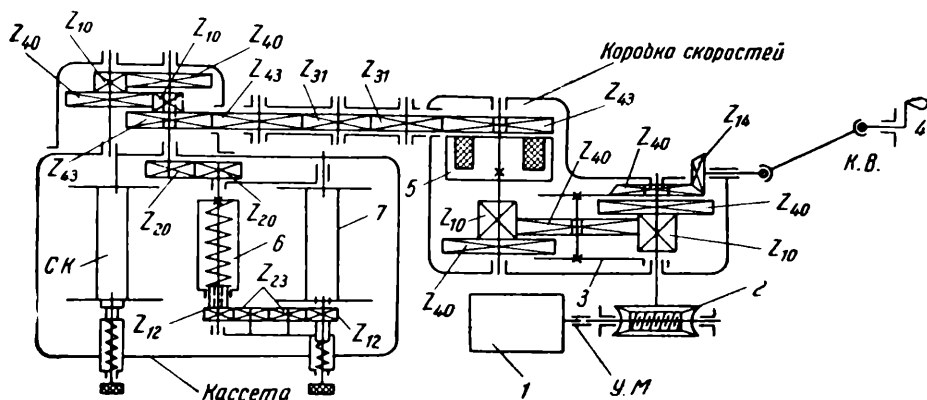


Рис. 3. Кинематическая схема осциллографа

диафрагму 13, подвижной шторки 14 (прикрепленной к пружине вибратора) и призмы 15, с помощью которой луч света, идущий от отметчика, направляется на цилиндрическую линзу 5 и фокусируется ею на фотобумаге в виде яркой и тонкой горизонтальной черты. Фотобумага заключена в кассете 16.

Кинематическая схема осциллографа приведена на рис. 3.

От электромотора 1 (МА-40) через червячную передачу 2 приводится во вращение входной вал коробки скоростей с закрепленными на нем шестернями  $z_{10}$  и  $z_{40}$ . На втулках подшипников входного вала сидят два поворотных сектора 3, соединенные между собой и несущие три паразитных соединительных шестерни. На схеме показана одна из соединительных шестерен  $z_{40}$ .

От входного вала коробки скоростей с помощью паразитных соединительных шестерен, установленных на поворотных секторах, движение передается выходному валу, также несущему шестерни  $z_{10}$  и  $z_{40}$ . В положении, указанном на схеме, в зацеплении находятся шестерни  $z_{10}$ ,  $z_{40}$  и  $z_{10}$ ; при этом скорости вращения входного и выходного валов коробки скоростей одинаковы.

соединении шестерни  $z_{40}$ , установленной на входном валу, с шестерней  $z_{10}$ , закрепленной на выходном валу. Две соединительные шестерни, осуществляющие эти зацепления и установленные на поворотных секторах, на схеме не показаны. Поворот секторов 3, а следовательно и переключение скоростей, осуществляется рукояткой переключателя 4 через карданный вал и конические шестерни  $z_{14}$  и  $z_{40}$ . На выходном валу коробки скоростей закреплена электромагнитная муфта 5 и свободно насажена шестерня  $z_{43}$  (якорь). При включении муфты 5 она притягивает шестерню-якорь и приводит в движение всю последующую кинематическую цепь.

От выходного вала коробки скоростей через шестерни  $z_{43}$ ,  $z_{31}$ ,  $z_{31}$ ,  $z_{43}$ ,  $z_{10}$ ,  $z_{40}$ ,  $z_{10}$ ,  $z_{40}$ ,  $z_{20}$  и  $z_{20}$  приводится во вращение ведущий вал кассеты 6; от него через фрикционное устройство, находящееся внутри валика, и через шестерни  $z_{12}$ ,  $z_{23}$ ,  $z_{23}$  и  $z_{12}$  вращается намотывающая катушка 7.

На рис. 3 показана кассета с замедляющей передачей, для малых скоростей записи. При работе с этой кассетой достигается скорость движения фотобумаги 40, 10 и



И. А. ОБЖИРОВ

## МНОГОШКАЛЬНЫЙ ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ДИНАМОМЕТР

Многошкальный гидравлический динамометр, в отличие от всех существующих типов динамометров, может быть использован на несколько пределов измерений при наличии одного и того же манометра. Изменение пределов измерений легко осуществляется путем смены плунжера прибора.

Прибор устанавливается без дополнительной градуировки на требуемый предел измерения и может работать на полную

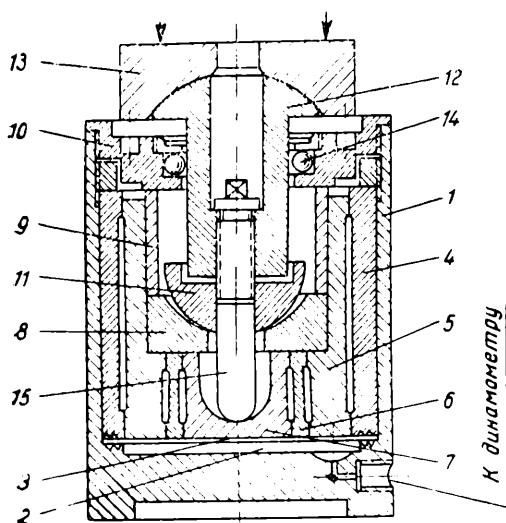


Рис. 1. Схема многошкального гидравлического динамометра

шкалу, что значительно повышает точность измерения. Этим также значительно расширяется область применения мсдозных универсальных машин, работающих на сжатие и на растяжение. Динамометр может быть также использован в качестве силовизмерителя для контроля приборов в пределах больших диапазонов измерений.

Схема прибора представлена на рис. 1. Основной частью является корпус 1; в дне корпуса имеется углубление 2, заполняемое жидкостью. Жидкость закрывается резиновой диафрагмой 3, которая укладывается на запяски корпуса и прижимается кольцом 4, вставляемым в корпус прибора. При сборке прибора кольцо прижимается к диафрагме с силой, равной произведению площади соприкосновения кольца с резиной на расчетное удельное давление мсдозы:  $Q = pS$ , где  $Q$  — сила давления, кг;  $p$  — удельное давление, кг/см<sup>2</sup>,  $S$  — площадь соприкосновения кольца с диафрагмой, см<sup>2</sup>.

Положение кольца, обжатого с силой  $Q$ , фиксируется гайкой. Обжатие на прессе с силой равной  $Q$  производится согласно

схеме (рис. 2). В кольцо на резиновую диафрагму вставляется постоянный плунжер 5, внутри которого помещается сменное переходное кольцо 6 вместе с малым сменным плунжером 7. На дне плунжера 5 помещается подушка 8, на которую опирается кольцо 9. Во внутреннюю резьбу верхней части корпуса ввинчивается гайка 10, которая через кольцо 9 и подушку 8 оказывает давление на дно плунжера и тем самым создает их предварительное обжатие. В выемку подушки укладывается шаровая пята 11, на которую опирается втулка 12 с нагрузочной площадкой 13. Для центровки втулки служат шарики 14, заложенные в гайке. Внутри втулки 12 ввертывается стержень 15. Как видно из чертежа, ввернутый стержень опирается на малый сменный плунжер 7.

Таким образом, давление на нагрузочную площадку 13 передается через втулку 12 и стержень 15 непосредственно на малый плунжер 7, а через него на жидкость. В этом случае только малый плунжер является рабочим, а большой плунжер 5 и переходное кольцо 6 являются как бы частями корпуса. Давление на малый плунжер передается через жидкость на

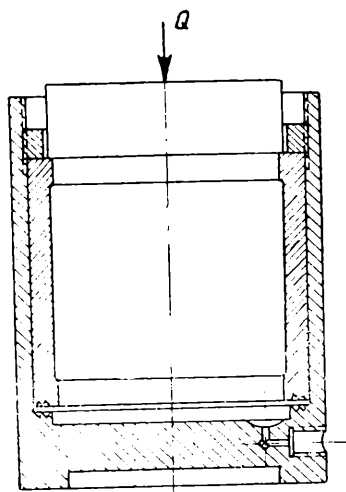


Рис. 2. Схема обжатия на прессе

манометр. Его можно выразить формулой  $Q_1 = pS_1$ , где  $Q_1$  — давление на нагрузочную площадку, кг;  $p$  — удельное давление, кг/см<sup>2</sup>;  $S_1$  — площадь малого плунжера, см<sup>2</sup>.

Для перехода на другой предел измерения достаточно вывернуть стержень 15, после чего втулка 12 с нагрузочной площадкой 13 опустится на шаровую пята 11, которая через подушку 8 будет оказывать давление непосредственно на большой

плунжер, площадь которого складывается из площади плунжера 5, переходного кольца 6 и малого сменного плунжера. Измерение, проводимое при вывернутом стержне, дает максимальный предел измерения для данного прибора.

Получение промежуточных пределов измерения осуществляется путем смены малого плунжера 7 и переходного кольца 6. С этой целью прибор должен иметь набор сменных плунжеров, рассчитанных на требуемые пределы измерения. На каждый предел измерения нужен один сменный плунжер и одно переходное кольцо. На-

ружные размеры переходного кольца являются постоянными и соответствуют внутреннему размеру большого плунжера 5. Внутренний диаметр кольца соответствует наружному диаметру малого сменного плунжера, который рассчитан для данного предела измерения. При всех пределах измерения применяется один манометр, на котором наносится ряд соответствующих шкал. При смене плунжера никаких дополнительных градуировок не требуется. Точность измерения на всех пределах определяется точностью изготовления диаметра плунжера и точностью манометра.

Д. С. КАМЕНЕЦКАЯ

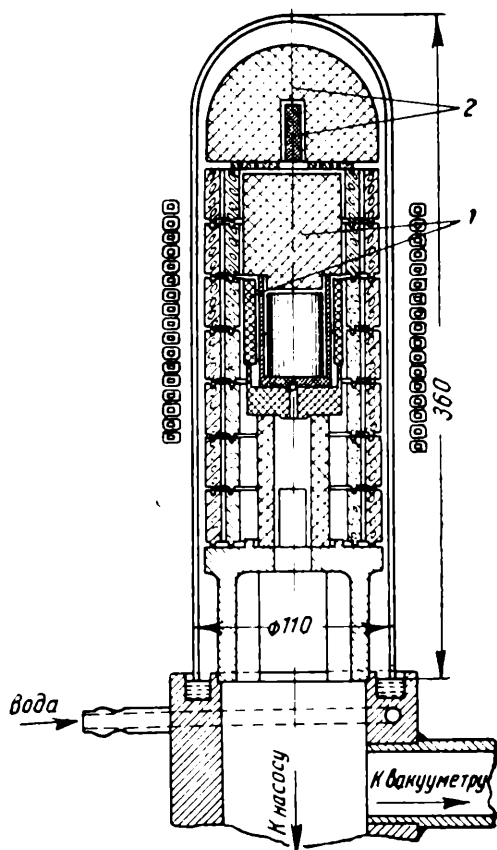
## ОБ УСТРАНЕНИИ КОЛЬЦЕВОГО РАЗРЯДА В ВАКУУМНЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ПЕЧАХ

(Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии)

При проведении плавки металла в вакуумных высокочастотных печах с индуктором вне вакуумного пространства кольцевые токи возникают не только в металле, но при определенных условиях и в вакуумном пространстве вокруг тигля с металлом и над ним.

При плавлении металла в сравнительно высоком вакууме вблизи тигля появляются пары металла, наличие которых обуславливает возникновение кольцевого разряда<sup>1</sup>. Кольцевой разряд сопровождается ярким свечением. Такой разряд вызывает резкое падение мощности, подводимой к металлу, и большая часть тепла выделяется в разрядном пространстве. При этом сильно разогреваются и трескаются керамические экраны. Разряд можно прекратить резким понижением мощности генератора, но это приводит к остановке плавки. Таким образом, возникновение кольцевого разряда не только затрудняет проведение плавки, но часто делает ее невозможной.

Для устранения кольцевого разряда необходимо преградить путь электронам, движение которых вокруг оси индуктора и вызывает разряд. С этой целью все вакуумное пространство, находящееся в поле индуктора, следует разделить дополнительными плоскими керамическими экранами, плоскости которых проходят через ось индуктора. Схематически эти экраны (1 и 2) изображены на рисунке. Экраны изготовлены из керамического материала, а не из металла, во избежание нагрева



Разрез вакуумной печи

в поле индуктора. Для удобства изготовления дополнительные экраны могут состоять из отдельных частей.

<sup>1</sup> Н. А. Капцов. Электрические явления в газе и в вакууме. М. — Л. (1947).

Е. С. БЕРКОВИЧ

## ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ ВЗЯТИЯ ПРОБ МЕТАЛЛОВ К ПРИБОРУ ПМТ-3 ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ

(Институт машиноведения Академии наук СССР)

Прибор ПМТ-2 для отбора проб металлов для микрохимического анализа, представляющий собой модификацию выпускавшегося ранее нашей промышленностью прибора для измерения микротвердости, был уже описан<sup>1</sup>. Для этой же цели может быть использована новая, выпускаемая нашей промышленностью модель прибора для испытания на микротвердость — ПМТ-3<sup>2</sup>. Методика работы на таком приборе ничем не отличается от описанной ранее<sup>1</sup> и поэтому здесь не приводится, а дается лишь описание применяемого

устройства 3, а подшипник 2 вставляется на место алмазного наконечника. Стержень сверла 4, изготовляемый из стали У8 (сталь-серебрянка), притирается по отверстиям подшипников 1 и 2. К верхней части стержня крепится держатель 5 сверла с четырьмя штырями 6. Держатель 5 закрепляется на стержне сверла на такой высоте, чтобы во время сверления образовался зазор в 0,1—0,2 мм между деталями 5 и 1. Вращение сверла производится вручную по часовой стрелке с помощью шпильки, которая на рисунке не показана, путем поочередного касания этой шпильки о штыри 6.

Грузы 7 накладываются на держатель 5 для создания усилия резания. Для этого достаточно иметь три груза разного веса, в зависимости от твердости испытываемого материала. Детали 5, 6 и 7 изготовляются из стали 3; детали 1 и 2 изготовляются из стали У7 или У8 и термически обрабатываются. Все эти детали желательно никелировать или хромировать. Сверло затачивается на три грани в виде трехгранной пирамиды с углом при вершине между гранью и ребром  $142^\circ$  (или между осью сверла и гранью  $65^\circ$ ). Грани доводятся поочередно так, чтобы вершина сверла лежала на оси вращения стержня 4, как это было уже описано<sup>1</sup>.

При высверливании мягких структур можно обойтись и без алмазного наконечника. Для этого достаточно термически обработать конец сверла и заточить его, как указано выше.

Подшипники 1 и 2 и стержень 4 должны быть точно изготовлены, а острие сверла должно лежать на оси вращения этого стержня. В этом случае при переналадке прибора на сверление затрачивается всего лишь несколько минут, включая время центрирования с помощью центрировочных винтов прибора ПМТ-3. Лучшей наладкой приспособления является такая, когда отпечатки, нанесенные на поверхность объекта квадратной пирамидой, располагаются в поле зрения микроскопа. Такие переналадки не влияют на точность работы прибора ПМТ-3 и не приводят к его деформации.

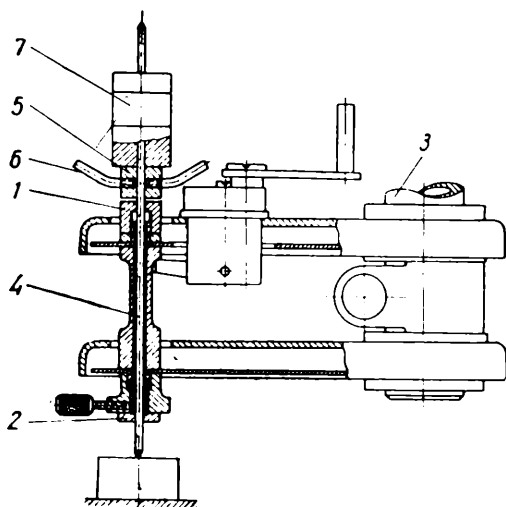


Схема приспособления для взятия проб металлов сверлением

приспособления. Простота конструкции позволяет изготовить его своими средствами на местах, где имеются приборы ПМТ-3.

Приспособление состоит из двух подшипников 1 и 2 (см. рисунок). Подшипник 1 наворачивается на выступающую резьбовую часть пустотелого штока механизма нагру-

<sup>1</sup> Е. С. Беркович и А. Д. Курицына, Заводская лаборатория, XV, 868 (1949).

<sup>2</sup> М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость. Изд. АН СССР (1950).

Е. Г. СТЕЦЕНКО и В. В. ЕЛИСЕЕВ

## ОПТИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПУЛЬСИРУЮЩИХ НАГРУЗОК

(Всесоюзный научно-исследовательский институт железнодорожного строительства и проектирования Министерства путей сообщения)

Одним из наиболее совершенных способов определения нагрузок при пульсационных испытаниях является применение электрических тензометров сопротивления — проволоочных датчиков, так как при этом определяется истинная величина нагрузки, передающаяся на объект испытаний. Однако сложность и необходимость в дополнительных дорогостоящих приборах (осциллограф и др.), которые требуют квалифицированного обслуживающего персонала, затрудняют применение этого способа.

Установление наибольшей и наименьшей величин нагрузки при пульсационных испытаниях только по показаниям имеющихся при машине силовых измерительных устройств связано с ошибкой, которая достигает 8—10%.

В настоящей статье описан оптический прибор для определения пределов пульсирующих нагрузок при динамических испытаниях на 200-тонной горизонтальной, универсальной испытательной машине с наибольшей частотой колебаний нагрузки 7,2 гц.

Для определения точности при измерении пульсирующих нагрузок показания оптического прибора сопоставлялись с результатами измерений, произведенных с помощью электрических тензометров сопротивления.

В качестве истинных пульсирующих нагрузок принимались нагрузки, определенные с помощью проволоочных датчиков. Оптическим прибором нагрузки определяются по величинам отклонений светового зайчика, соответствующим наибольшей и наименьшей нагрузкам, путем сравнения этих величин с величинами отклонения светового зайчика при статических нагрузках на образец, измеряемых выверенным маятниковым манометром, имеющимся при испытательной машине.

Испытания нескольких десятков образцов одновременно двумя методами позволили установить зависимость между показаниями двух приборов, и ввести следующие поправочные коэффициенты для перехода от статических нагрузок к численно равным динамическим нагрузкам:

$$P_{\text{макс}}^{\text{дин}} = P_{\text{макс}}^{\text{стат}} \times 0,985;$$

$$P_{\text{мин}}^{\text{дин}} = P_{\text{мин}}^{\text{стат}} \times 1,029.$$

Приведенные формулы показывают, что оптический прибор обладает малой инерционностью.

Нагрузки, определенные с помощью проволоочных датчиков, были приняты за

эталон. Сопоставление с результатами испытаний оптическим прибором показало для последнего точность  $\pm 2\%$ .

Оптический прибор (см. рисунок) состоит из четырех основных частей: приу-

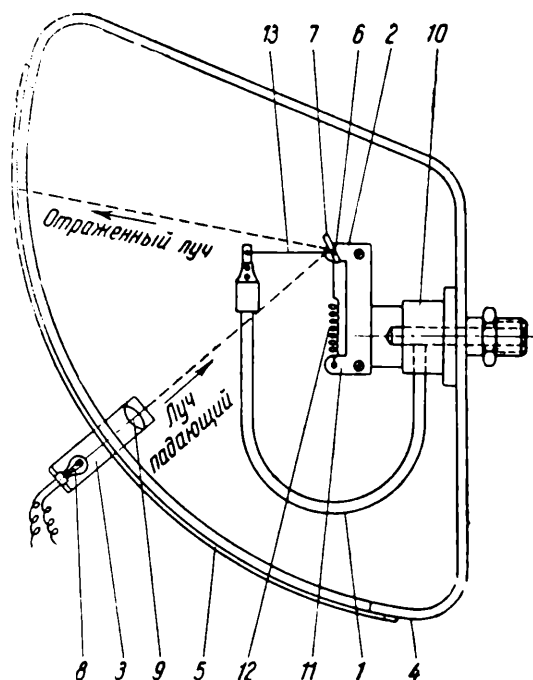


Схема оптического прибора для применения пульсирующих нагрузок

ужинной трубки 1, механизма поворота отражателя 2, осветителя 3 и корпуса 4. Пружинная трубка со штуцером монтируется в стенке корпуса с выходом штуцера наружу.

Одной из стенок металлического корпуса прибора является изогнутый прозрачный экран 5. Для фиксирования отклонения светового зайчика на экране последний имеет деления или снабжается лентой прозрачной бумаги или кальки. Экран прибора очерчен по дуге окружности, центр которой совпадает с осью 6, несущей зеркальце 7. Осветитель монтируется за экраном под некоторым углом, необходимым для совпадения его луча с плоскостью зеркальца. Выходящий из осветителя луч, попадая на зеркальце, возвращается на экран и дает на нем изображение нити лампочки. Для установки нулевой отметки светового зайчика в начале

экрана зеркальце поворачивается в требуемое положение при помощи специального ключа, который для этого надевается на квадратный конец оси 6. Для пропуска ключа к торцу оси 6 стенка корпуса имеет отверстие. Осветитель представляет собой цилиндрическую трубку, в одном конце которой располагается электролампочка 8, а в другом конце собирающая линза 9.

Механизм поворота зеркальца прост и надежен. К колонке пружинной трубки 10 прикрепляется на винтах рамка 11, несущая ось 6 с зеркальцем. К этой же рамке прикреплен один конец спиральной пружины 12, натягивающей шелковую крученую нить 13, охватывающую одним оборотом ролик, насаженный на ось 6. Другой конец нити закреплен в конце пружинной трубки 1. При разгибании пружинная трубка приводит во вращение ось 6, а следовательно, и зеркальце, которое изменяет направление светового луча и положение зайчика на экране прибора. Возвращение пружинной трубки в первоначальное положение сопровождается также поворотом оси 6 в обратном направлении, под действием пружины 12.

Установка оптического прибора производится непосредственно на рабочем цилиндре пульсационной машины обычным для гидравлических манометров способом. Таким образом, при понижении давления масла в цилиндре машины пружинная трубка начинает разгибаться и приводит в действие механизм поворота пластины отражателя. Фиксирование наибольших и наименьших нагрузок или давлений масла в рабочем цилиндре машины при пульсационных испытаниях производится в следующем порядке:

1. При статических испытаниях образца отметка положения светового зайчика на экране производится при заданных наибольшей и наименьшей нагрузках.

2. Оба эти положения зайчика корректируются указанными поправками.

3. Полученные новые отметки соответствуют истинной величине наибольшей и наименьшей нагрузок при пульсационных испытаниях. Поэтому при запуске пульсатора машины нагрузки регулируются таким образом, чтобы размах светового зайчика не выходил за указанные пределы и крайние положения зайчика совпадали с отметками на экране прибора.

Б. В. СУВОРОВ и С. Р. РАФИКОВ

## ПРИБОР ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА

(Институт химических наук Академии наук Казахской ССР)

Улавливание твердых частиц из газового потока при их малых концентрациях представляет немалые трудности. Эти трудности особенно возрастают при лабораторных исследованиях, когда приходится работать с малыми количествами веществ и образующиеся в результате реакции твердые продукты являются мелкодисперсными, как, например, в случае некоторых органических кислот. Применение электроочистки или других методов, использующихся в производственных условиях, очень громоздко и сложно и не даст должных результатов.

Для улавливания твердых частиц мы использовали прибор, показанный на рисунке. Он состоит из расширителя (круглодонная колба емкостью 2 л), к боковому отводу которого через тройник присоединяются стеклянные зигзагообразные трубки диаметром 5—8 мм. При работе трубки могут быть сменены поочередно путем перекрытия соответствующего отвления тройника зажимом или краном. Размеры трубок при необходимости могут быть уменьшены или увеличены.

Наиболее легко кристаллизующиеся или более крупные частицы выпадают в виде

осадка в расширителе, а мельчайшие и трудно кристаллизующиеся частицы полностью улавливаются в зигзагообразной трубке.

Описанный прибор практически полностью улавливает твердые частицы при их

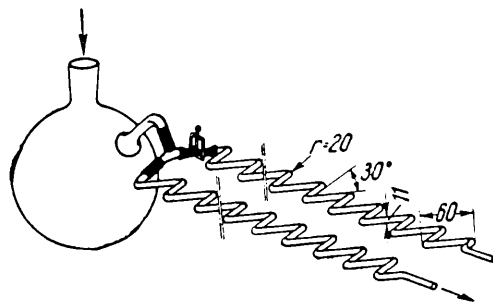


Схема прибора для улавливания твердых частиц из газового потока

концентрации в газе 0,003—0,01 г/л и имеет высокий коэффициент полезного действия в широком интервале скоростей (от 2 до 20 м/сек). При этом чем выше скорость газового потока, тем более полно происходит задержка твердых частиц.

Мы в своей работе успешно использовали этот прибор при многочисленных опытах для улавливания из газового потока органических кислот. При этом концентрация их в газовом потоке колебалась от 0,003 до 0,01 г/л. Кроме указанных компонентов, газ содержал воздух и некоторые количества примесей ( $\text{CO}_2$ , пары воды, альдегиды и др.). При скорости га-

за 2 м/сек кислоты полностью осаждались в виде рыхлого порошка в первых 6—8 коленах зигзагообразной трубки, а при скорости 10 м/сек и выше — в первых 4—5 коленах.

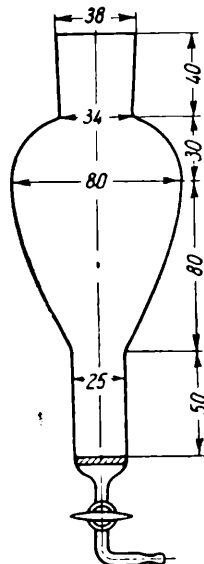
Извлечение твердого осадка из зигзагообразной трубки легко осуществляется путем смывания жидкостью, не растворяющей твердый осадок.

Г. С. КОНОВАЛОВ

## СОСУД ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ

(Гидрохимический институт Академии наук СССР)

При определении малых количеств бора титрованием щелочью в присутствии маннита результаты могут получаться завышенными вследствие попадания из воздуха углекислоты, которая



Сосуд для титрования

дает с маннитом соединение, титруемое наряду с борной кислотой. Для устранения этих погрешностей борную кислоту титруют в колбе, закрытой пробкой с предохранительной трубкой, наполненной натронной известью<sup>1</sup>. Однако и при этом попадание угольной кислоты в титруемый раствор полностью не исключено, так как при повторном прибавлении маннита в процессе титрования приходится несколько раз открывать колбу.

Более надежным является титрование борной кислоты в токе воздуха, очищенного от углекислого газа.

Для осуществления этого метода мы сконструировали сосуд, изображенный на рисунке. Дном его служит стеклянная пластинка, пористость которой примерно соответствует шоттовской пластинке № 1 или 2. При закрытом кране в

сосуд можно наливать раствор, который при достаточно герметично закрывающемся кране не просачивается через пластинку. При пропускании через нее воздуха,

| Титруемый объем, мл | Количество бора, мг |         | Отклонение, % |
|---------------------|---------------------|---------|---------------|
|                     | взито               | найдено |               |
| 25                  | 20                  | 19,95   | —0,25         |
| 25                  | 20                  | 20,00   | 0,00          |
| 250                 | 20                  | 19,83   | —0,85         |
| 250                 | 20                  | 19,95   | —0,25         |
| 25                  | 2                   | 2,02    | +1,00         |
| 25                  | 2                   | 1,99    | —0,50         |
| 250                 | 2                   | 1,96    | —2,00         |
| 250                 | 2                   | 1,97    | —1,50         |

очищенного от углекислоты, последний в виде мелких пузырьков пронизывает жидкость, вытесняя из нее углекислоту, способствует быстрому перемешиванию раствора и препятствует попаданию углекислоты из воздуха.

Пропускаемый воздух увлекает мелкие брызги раствора, но они оседают на стенках сосуда и скатываются вниз; эти брызги можно также снимать вращением сосуда.

При размерах сосуда, указанных на рисунке, в нем можно титровать от 25 до 250 мл жидкости.

При титровании борной кислоты по методу, описанному в цитированной работе Тагеевой, в сосуде предлагаемой конструкции были получены результаты, приведенные в таблице.

<sup>1</sup> Н. В. Тагеева, Журнал прикладной химии, 8, 2, 528—535 (1935); С. И. Синякова, Труды биохимической лаборатории АН СССР, 5, 151 (1939); Т. А. Глебович, Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, VIII, 227 (1946).



Н. Н. СОКОЛОВ

## НОВАЯ НАСАДКА ДЛЯ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНОК

(Всесоюзный электротехнический институт имени В. И. Ленина)

Для насадки лабораторных ректификационных колонок в настоящее время широко применяют металлические или стеклянные кольца диаметром от 1 до 5 мм с толщиной нити от 0,2 до 0,6 мм. Изготовление такой насадки чрезвычайно трудоемко.

Нами разработан новый тип насадки для лабораторных и полупромышленных колонок — фарфоровые микрокольца. Такие кольца, имеющие высоту 0,8 мм, внутренний диаметр 2 мм, наружный 4 мм и толщину стенки 1 мм (см. рисунок), по объемному заполнению примерно соответствуют стеклянным.

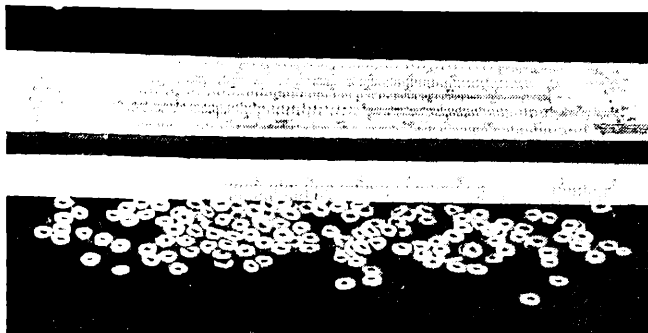
Для проверки эффективности таких фарфоровых колец они были загружены в качестве насадки в лабораторную колонку с высотой рабочей части 1 м и диаметром стеклянной трубы 25 мм. Колонка имела тепловою асбестовую изоляцию, обогрев и регулируемый отбор в конденсаторе. Результаты определения числа теоретических тарелок для колонки с такой насадкой, выполненных по смеси бензол-дихлорэтан, даны в таблице: число тарелок рассчитывалось по номограмме<sup>1</sup>.

Скорость орошения регулировалась изменением нагрева куба и колонки. В куб было загружено 300 мл смеси бензола с дихлорэтаном. После того как режим работы колонки устанавливался, начинали отбирать дестиллат. Для каждого определения отбиралось 6 мл дестиллата; последняя проба была взята после предварительного непрерывного отбора в течение 15 мин.

Проверка показала высокую эффективность насадки из фарфоровых микроколец, которая даже превосходит эффективность насадки из стеклянных колец такого же габарита. Величина ВЭТТ для насадки из стеклянных колец диаметром 4 мм, определенная в тех же условиях, оказалась равной 7,5 вместо 5,0 для насадки из фарфоровых колец. Фарфоровые микрокольца могут быть изготовлены и других размеров, например диаметром

2—3 мм; они не подвержены коррозии и весьма прочны, так как изготавливаются из высококачественной фарфоровой массы и подвергаются обжигу при 1100—1150°.

Насадка весьма удобна для заполнения колонки с числом теоретических тарелок от 10 до 100. Хорошо работают полупромышленные колонки с высотой рабочей части 5 м и диаметром трубы 26 мм (емкость куба 50 л) или высотой 3,5 м,



Фарфоровые микрокольца

диаметром трубы 150 мм (емкость куба 300 л).

Простая машинка, предложенная нами, позволяет изготовить в течение часа 120 000 колец, т. е. 1,7 л. Вследствие этого фарфоровые кольца в несколько десят-

| Скорость орошения в каплях в минуту |     | Скорость отбора дестиллата в каплях в минуту | 20 смеси |              | Число теоретических тарелок | ВЭТТ |
|-------------------------------------|-----|----------------------------------------------|----------|--------------|-----------------------------|------|
|                                     |     |                                              | в кубе   | в дестиллате |                             |      |
| 150                                 | 180 | 10                                           | 1,4550   | 1,4760       | 20,0                        | 5,0  |
| 140                                 | 170 | 15                                           | 1,4540   | 1,4743       | 20,0                        | 5,0  |
| 150                                 | 180 | 15                                           | 1,4547   | 1,4745       | 19,6                        | 5,1  |

ков раз дешевле металлических или стеклянных и вполне доступны для заполнения не только лабораторных, но и полупромышленных колонок.

Производство фарфоровых микроколец целесообразно организовать на заводе «Изолятор».

<sup>1</sup> М. Н. Розенгарт, Успехи химии, т. 17, стр. 204 (1948).

<sup>2</sup> Н. Таге, Олв вид Кооле, т. 40, стр. 40 (1949).

И. Н. ЦАПИН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ПРИСТАВКА  
К КАТОДНОМУ ОСЦИЛЛОГРАФУ

(Львовский политехнический институт)

Описанное здесь приспособление, используемое совместно с катодным осциллографом, позволяет наблюдать вольтамперные кривые полярнографической ячейки при подаче линейного скачка напряжения с частотой от 8 до 1000 периодов в секунду.

Приспособление (рисунок) представляет собой усилитель низкой частоты с нагрузкой в цепи катода; основное его назначение — подача синхронизированного с частотой развертки линейного скачка напряжения, а также передача полярнографических токов на вертикальный вход катодного

на сетку лампы номинального пилообразного напряжения раскачки получить на нагрузочном сопротивлении линейный скачок напряжения с амплитудой 2—3 в. Напряжение, снятое с сопротивления  $R_3$ , складывается с постоянным напряжением, полученным от батареи аккумуляторов  $B$  через потенциометр  $R_5$ . Суммарное напряжение подается на полярнографический электролизер. В цепь полярнографической ячейки включается сопротивление  $R_6$ ; падение напряжения на этом сопротивлении, являющееся линейной функцией тока, подается на вертикальный вход осциллографа.

При расчете элементов схемы и конструировании приставки необходимо исходить из следующих соображений:

1. Рабочая точка лампы должна лежать в центре линейного участка сеточной характеристики лампы. Амплитуда управляющего напряжения не должна выходить за пределы этого участка и не входить в область сеточных токов.

2. Для того чтобы величина нагрузочного сопротивления получилась небольшой, необходимо выбирать лампы со сравнительно большим анодным током: в ином случае возможны искажения из-за влияния собственного сопротивления полярнографической ячейки на линейный скачок напряжения.

3. Соединительный конденсатор  $C_1$  должен быть высокого качества и иметь емкость не менее 1 мкф. Значения сопротивлений делителя  $R_1R_2$  следует выбрать большими во избежание влияния катодного повторителя на работу генератора развертки осциллографа.

4. Питание целесообразно осуществлять от отдельного выпрямителя с хорошей фильтрацией анодного тока. В случае питания осциллографа и приспособления от общего выпрямителя необходимо стабилизировать анодное напряжение при помощи газоразрядного стабиловольта.

Описанное приспособление работает хорошо и устойчиво в диапазоне частот от 8 до 1000 периодов в секунду. Для наблюдения осциллограммы можно применять любой заводской или самодельный осциллограф, обладающий чувствительностью вертикального входа порядка 1—3 мм/мм.

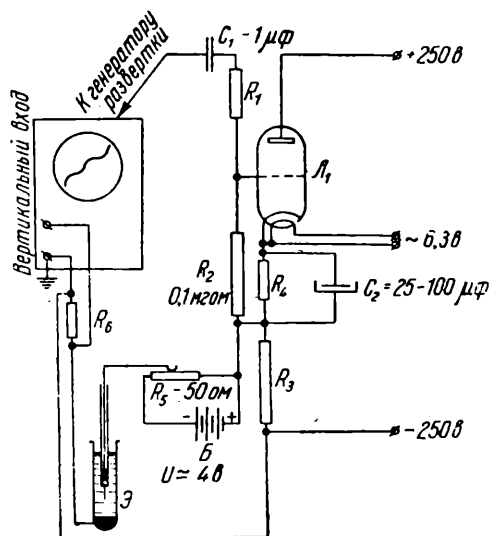


Схема полярнографической приставки

осциллографа. Управляющее напряжение снимается с зажима одной из горизонтально отклоняющих пластин электронно-лучевой трубки и через делитель  $C_1R_1R_2$  поступает на управляющую сетку лампы  $L_1$ . В катодной цепи лампы имеется нагрузочное сопротивление  $R_3$ , а также сопротивление смещения  $R_4$ , заблокированное конденсатором большой емкости  $C_2$ . Анод лампы присоединяется непосредственно к положительному зажиму выпрямителя. Величину сопротивления  $R_3$  выбирают с таким расчетом, чтобы при подаче

# КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

**А. И. ПОНОМАРЕВ.** *Методы химического анализа минералов и горных пород, 334 стр., изд. АН СССР (1951), 2-е изд.*

Рецензируемая книга является единственным, наиболее полным руководством по химическому анализу силикатных и карбонатных пород, написанным советским аналитиком. Она создана в результате многолетней работы и большого опыта автора в данной области.

Во второе издание включены некоторые методы, отсутствующие в других аналогичных руководствах («Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа, принятых лабораториями ЦНИГРИ»; «Практическое руководство по неорганическому анализу» Гиллебранда и Лендела). К числу таких методов необходимо отнести колориметрическое определение ванадия в виде фосфорновольфрамо-ванадиевой кислоты. Этот метод, предложенный А. П. Виноградовым, позволяет определять содержание в породах сотых долей процента этого элемента. Включен метод осаждения полуторных оксидов пиридином, предложенный Э. А. Остроумовым. Этот метод имеет несомненные преимущества перед осаждением полуторных оксидов аммиаком, так как позволяет очень полно отделять элементы группы полуторных оксидов не только от щелочных и щелочноземельных, но и от таких металлов, как марганец, никель и кобальт. Приведена также пропись Э. А. Остроумова и Р. И. Бомштейна, позволяющая использовать вместо пиридина бензоат аммония. Оба метода рекомендуются применять в случае, когда присутствуют значительные количества марганца, никеля и кобальта.

В качестве пожелания для последующих изданий книги можно рекомендовать расширить первую главу «Общие замечания», изложенную всего на 5 страницах и конечно не затрагивающую целого ряда существенных вопросов химического анализа. Нам кажется необходимым включение в книгу разделов, рассматривающих точность анализа, воспроизводимость получаемых результатов, источники ошибок, выбор метода анализа.

Рецензируемая книга не лишена недостатков, главным из которых является явно недостаточное освещение физико-химических методов анализа. Совершенно очевидно, что современное руководство по химическому анализу должно в значительной мере использовать указанные методы для определения различных элементов. Включение в книгу полярографических и

фотоколориметрических определений, а также метода амперометрического титрования несомненно повысило бы ее ценность. Так, например, можно было бы привести методы полярографического определения никеля, меди, цинка; фотоколориметрического определения кремния, фосфора и амперометрического титрования хрома, железа, ванадия.

Недостатком рецензируемой книги является также отсутствие ускоренных методов анализа. В качестве примера методов, которые могли бы быть приведены, можно указать на комбинированное определение кальция и магния, предложенное А. М. Васильевым. По этому методу, как и обычно, кальций выделяется в виде оксалата, а магний — в виде фосфорно-аммонийно-магниевой соли (без фильтрования кальция). В дальнейшем определение как кальция, так и магния производится методами объемного анализа. При содержании магния больше одного процента метод дает хорошие результаты и может быть применим. Следовало бы также дать метод ускоренного выделения кремневой кислоты в сильнокислой среде коагуляцией ее желатиной.

В ряд методов, приводимых в книге, необходимо внести изменения и дополнения. Отделение металлов группы сероводорода в виде сульфидов от металлов третьей группы (стр. 53) следует производить с применением двукратного осаждения. Таким путем устраняется возможность частичной потери железа, кобальта, никеля и цинка, встречающихся при анализе силикатов.

Необходимо отметить, что соосаждение металлов третьей аналитической группы с металлами четвертой может быть резко выражено не только при больших, но и при малых количествах указанных металлов.

При описании осаждения сероводородом необходимо рассмотреть роль явлений соосаждения и помехи, позволяющие проводить более чистое разделение металлов. При отделении кальция от магния явления соосаждения и условия, при которых разделение происходит наиболее полно, автором описано подробно, между тем как осаждение сероводородом является не менее важной операцией.

В методе электролитического определения меди (стр. 185—188) автором рекомендуется проводить выделение ее из раствора, содержащего 5—10 мл  $H_2SO_4$  (1:2) и 2—3 мл  $HNO_3$  (1:4) на 150—175 мл. Для малых количеств меди, присутствующих обычно в силикатах, указанное содержание кислоты не может дать полного

выделения этого металла. Следует рекомендовать проведение электролиза при меньшем количестве кислоты, а именно: 0,5 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4) и 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) на 100 мл. Кроме того, для колориметрического определения меди должен быть рекомендован дитизон.

На стр. 267—268 дана пропись определения серной кислоты путем осаждения ее хлористым барием без добавления соляной кислоты. Такой метод неудобен, так как полученный в этих условиях сульфат бария обычно проходит через фильтр. Прибавление 0,2—0,3 мл.  $\text{HCl}$  (1,19) на указанный в прописи объем 200—250 мл достаточно для получения хорошо фильтрующегося осадка. Указанное количество кислоты на точности метода почти не сказывается.

При объемном определении кальция (стр. 117) полученный осадок оксалата кальция лучше промывать 2%-ным раствором аммиака, а не 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония и затем водой, как это рекомендует автор.

Устранение указанных недочетов в последующем издании сделает книгу А. И. Пономарева еще более ценной.

Книга А. И. Пономарева может быть с успехом использована как руководство по химическому анализу в лабораториях, ведущих анализы силикатных и карбонатных пород, а также как учебное пособие для студентов

Ст. научный сотрудник ГЕОХИ  
Н. А. РУДНЕВ

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

| Страница                                                     | Напечатано                                                                                                                            | Должно быть                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>№ 2, стр. 207—210 1952 г., ст. М. Я. Шашина</b>           |                                                                                                                                       |                                                                                                                                       |
| Подпись<br>к рис. 3                                          | $\sigma_{\text{II}} = 1,50 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,194 S;$<br>$\sigma_{\text{II}} = 1,81 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,206 S$ | $\sigma_{\text{II}} = 1,97 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,240 S;$<br>$\sigma_{\text{II}} = 1,81 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,206 S$ |
| Подпись<br>к рис. 4                                          | $\sigma_{\text{II}} = 1,55 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,197 S;$<br>$\sigma_{\text{II}} = 1,79 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,220 S$ | $\sigma_{\text{II}} = 2,0 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,240 S;$<br>$\sigma_{\text{II}} = 1,79 \sigma_{-1}, S_{\text{ок}} = 0,220 S$  |
| Список использованной литературы, ссылку [3] следует читать: |                                                                                                                                       | 3. М. Я. Шашин, Журнал технической физики, 10 (1951).                                                                                 |
| <b>№ 4, 1952 г.</b>                                          |                                                                                                                                       |                                                                                                                                       |

| Стр. | Колонка | Строка | Напечатано | Должно быть |
|------|---------|--------|------------|-------------|
|------|---------|--------|------------|-------------|

### Статья С. В. Сявцило

|     |        |           |                                     |                                  |
|-----|--------|-----------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 407 | Правая | 23 сверху | прекращается и<br>не возобновляется | прекращается и<br>возобновляется |
|-----|--------|-----------|-------------------------------------|----------------------------------|

### Статья С. И. Беруль

|     |   |                   |      |     |
|-----|---|-------------------|------|-----|
| 457 | » | 14 и 18<br>сверху | 450° | 45° |
|-----|---|-------------------|------|-----|

### № 5 статья С. И. Смышляева

|     |   |          |                            |                             |
|-----|---|----------|----------------------------|-----------------------------|
| 636 | » | 5 сверху | из хлористого вана-<br>дия | из хлористого вана-<br>дила |
|-----|---|----------|----------------------------|-----------------------------|