

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№4

2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Mongjoo Jang, Chernyshov V. D., Pirogov A. V., Tataurova O. G., Rozhanets V. V., Shpigun O. A.** Determination of 5-hydroxyindole-3-acetic acid in wastewater by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection. 5
- Федюнина Н. Н., Федотов П. С., Философов Д. В., Якушев Е. А.** Определение ультрамикроколичеств урана и тория в античном свинце методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после их выделения методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой 12
- Глинская И. В., Теселкина А. Э., Алексеева Т. Ю., Куфтырев Р. Ю.** Анализ диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой . . 16
- Пухова О. Е., Васекина Т. Ф.** Унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра 22

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Емельянов В. А., Емельянова Н. Ю.** Использование нейронной сети для идентификации зон прогара при диагностике футеровки критического оборудования 27
- Ситанов Д. В., Пивоваренок С. А.** Применение диэлектрического барьерного разряда для обнаружения поверхностных дефектов материалов . . 34
- Бехтерев А. Н., Рыскужина И. В., Барышников М. П., Ефимова Ю. Ю., Рыжов А. М.** Исследование структуры и структурных превращений в стеклоуглероде методом ИК-Фурье спектроскопии 41

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Лисин Ю. В., Махутов Н. А., Неганов Д. А., Студенов Е. П., Скородумов С. В.** Комплексные механические испытания для расчетов прочности магистрального трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 47
- Алексеев А. А., Большев К. Н., Иванов В. А., Сыромятникова А. С., Большаков А. М., Андреев А. С.** Экспериментальное исследование скорости ветвления трещины в полимерах 60
- Чурбаев Р. В., Вичужанин Д. И.** Устройство для измерения момента кручения при нагружении материала методом Бриджмена 66

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Milton M.** Using the rules of nature to create the rules of measurement . . 71
- Patoray St.** Constant evolution of the International System of Units (SI) . 72
- Дворкин В. И.** Компьютеризация лабораторий. Современное состояние и метрологические аспекты. 73

Адрес редакции:

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

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

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

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

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

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН,

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 01.05.2018

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

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

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

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

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

№4

2018
VOL. 84

Published since 1932

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

CONTENTS

SUBSTANCES ANALYSIS

- Mongjoo Jang, Chernyshov V. D., Pirogov A. V., Tataurova O. G., Rozhanets V. V., Shpigun O. A.** Determination of 5-hydroxyindole-3-acetic acid in wastewater by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection. 5
- Fedyunina N. N., Fedotov P. S., Filosofov D. V., Yakushev E. A.** ICP-MS determination of ultralow contents of uranium and thorium in antique lead after their isolation by countercurrent chromatography (liquid-chromatography with a free stationary phase) 12
- Glinskaya I. V., Teselkina A. E., Alekseeva T. Yu., Kuftyrev R. Yu.** The analysis of zirconium dioxide stabilized with yttrium oxide by atomic-emission spectrometry with inductively coupled plasma 16
- Pukhova O. E., Vasekina T. F.** A unified technique of determining mass fractions of the impurities in platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy (AES). 22

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Yemelyanov V. A., Yemelyanova N. Yu.** The use of a neural network for identification of burnout zones in diagnostics of the lining of critical lined equipment 27
- Sitanov D. V., Pivovarenok S. A.** Using of the dielectric barrier discharge for detection of the surface defects of materials 34
- Bekhterev A. N., Ryuskugina I. V., Baryshnikov M. P., Efimova J. Yu., Ryzhov A. M.** Study of the structure and structural transformations in glassy carbon using IR-Fourier spectroscopy (FTIR) 41

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Lisin Yu. V., Makhutov N. A., Neganov D. A., Studenov E. P., Skorodumov S. V.** Integral mechanical tests in the strength calculations of the main pipeline for transportation of oil and oil products 47
- Alexeev A. A., Bolshev K. N., Ivanov V. A., Syromyatnikova A. S., Bolshakov A. M., Andreev A. S.** Experimental study of the crack branching speed in polymers 60
- Churbaev R. V., Vichuzhanin D. I.** A device for measuring the torque upon loading the substance by the method of P. W. Bridgman 66

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Milton M.** Using the rules of nature to create the rules of measurement . . 71
- Patoray St.** Constant evolution of the International System of Units (SI) . 72
- Dvorkin V. I.** Computerization of laboratories. Current state and metrological aspects 73

Editorial Office Address:

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

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

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

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

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

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (SAR),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

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

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 01.05.2018
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable

Proofreading by L. I. Sazhina

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-5-11

DETERMINATION OF 5-HYDROXYINDOLE-3-ACETIC ACID IN WASTEWATER BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH TANDEM MASS SPECTROMETRIC DETECTION

© **Mongjoo Jang¹, Vladislav D. Chernyshov¹, Andrey V. Pirogov¹, Olga G. Tataurova², Vladimir V. Rozhanets³, Oleg A. Shpigun¹**

¹ Lomonosov Moscow State University, Division of Analytical Chemistry, Moscow, Russia; e-mail: mongjoo0813@gmail.com

² Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia; e-mail: info@biasep.ru

³ Serbsky Federal medical research center of Psychiatry and Narcology of the Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia; e-mail: vladimirroz@mail.ru

Submitted December 20, 2017.

Analysis of biomarkers in wastewater is increasingly seen as an important tool for valuation of health, nutrition and use of various substances by humans. Some biomarkers are used for population estimates, since the actual values of population size in cities can differ significantly from official counts, which inevitably leads to errors in assessing the impact of various factors to people calculated per capita. 5-hydroxyindole-3-acetic acid (5-HIAA) is the main metabolite of serotonin, which is excreted by urine and can be used as a biomarker for population estimates. The determination of this metabolite is more preferred than the detection of serotonin itself in terms of correctness of the results. A technique of extraction and subsequent quantitative determination of 5-HIAA in wastewater by high-performance liquid chromatography in combination with tandem mass spectrometric detection was developed. Poroshell Hilic column was used as a stationary phase which has an alternative selectivity compared to traditional C18 columns. Developed procedure is characterized by low detection limits (0.2 µg/liter) and good selectivity. The conditions for liquid-liquid extraction of 5-HIAA from wastewater were selected. This technique provides reliable estimation of the concentration of 5-HIAA in wastewater.

Keywords: 5-hydroxyindole-3-acetic acid; biomarkers; high performance liquid chromatography; mass spectrometry; wastewater; liquid-liquid extraction.

INTRODUCTION

Analysis of biomarkers in wastewater is increasingly seen as an important tool for valuation of health, nutrition and use of various substances by humans. Biomarkers get into the wastewater by excretion from human body with urine and feces. Some biomarkers, for example, artificial sweeteners, nicotine and its metabolites, caffeine, etc., are used for population estimates since the actual values of population size in cities can differ significantly from official counts, which inevitably leads to errors in assessing the impact of various factors to people calculated per capita [1, 2].

The results of the study completely depend on the choice of biomarkers. Therefore, a potential biomarker must satisfy the following criteria [3, 4]:

possibility of determination;

small affinity to solid particles in wastewater and filtration systems (including filters during sample preparation);

stability in wastewater during transportation and storage and throughout the analysis;

constant excretion from the body;

concentration of biomarkers should be unambiguously correlated with the population size;

low dispersion and known amount of daily excretion of the biomarker per capita;

excretion of biomarker from the body should not be influenced by such factors as weather, season, geographical location.

5-hydroxyindole-3-acetic acid (5-HIAA) is the main metabolite of serotonin excreted by urine.

The determination of this metabolite is more preferred than the detection of serotonin itself. Content of 5-hydroxyindole-3-acetic acid in the wastewater decreases 3 times in 7 days at room temperature. However, when it is stored in a refrigerator/freezer (+4/–20°C) or acidified to pH 2, the acid is stable for two weeks [5].

Unfortunately, the specific level of 5-HIAA in wastewater is not provided in literature. The level of 5-hydroxyindole-3-acetic acid in the wastewater of Valencia varies from 5.5 to 14.3 µg/liter [2]. There are numerous methods for the determination of 5-HIAA in urine by HPLC-MS/MS. However, there are only two works in literature devoted to the determination of this compound in wastewater with detection limits up to 1 µg/liter [2, 5]. Considering such low and varied concentration of 5-HIAA in wastewater, it is vital to develop a reliable and highly sensitive procedure for the determination of 5-HIAA by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection.

EXPERIMENTAL

Reagents and Instruments. 5-hydroxyindole-3-acetic acid (Sigma Aldrich, Switzerland, ≥98%), methanol, acetonitrile, formic acid, ammonia (25%, aq.), ammonium acetate, chloroform, hexane (all Panreac, Spain, puriss.), methyl *tert*-butyl ether, dichloromethane, ethyl acetate (Component Reactive, Russia, p.a.), acetic acid (Himmed, Russia, puriss.), deionized water, wastewater samples.

LC-MS/MS analyses were carried out with Ultimate 3000 (Dionex, USA) interfaced to TSQ Endura triple-stage quadrupole mass spectrometer (Thermo Scientific, USA) with electrospray ionization. Data collection and interpretation of chromatograms were performed by software Xcalibur (Thermo Scientific, USA). The chromatography was carried out using 4.6 mm × 250 mm Agilent Poroshell 120 HILIC (4 µm). Single channel pipettes with variable volume range 10 – 100 µL, 20 – 200 µL, 100 – 1000 µL, 1000 – 5000 µL (LABMATE, Poland) were used for sampling aliquots (limit of permissible relative error of measurement didn't exceed ±5%). Accurate weighing of the samples was carried out on ExplorerPro scales (Ohaus Corporation, USA) with the accuracy 0.0001 g. Centrifugation of the samples was performed using CM-50 (Elmi, Latvia) and SIGMA 1-15P (Sigma, Germany) centrifuges. For ultrasonic liquid-liquid extraction and degasation of the mobile phase ultrasonic bath UZV-4.0 (PKF Sapphire, Russia) was used. Rotary evaporator with automatic vacuum station (Buchi, Switzerland) was used for the evaporation of organic solvents. pH of solutions was

measured by pH meter PB-11 (Sartorius AG, Germany). Vacuum system and pump Buchi V-100 (Switzerland) were purposed for the solid-phase extraction.

Pretreatment of wastewater samples. Working solutions were prepared directly on the day of analysis by diluting aliquots of the stock solution with deionized water. During preparation wastewater samples were centrifuged for 5 min (15,000 rpm), passed through “White ribbon” filter and extracted.

Liquid-liquid extraction (LLE). Following organic solvents were chosen for the study of LLE: ethyl acetate, hexane, chloroform, dichloromethane, *tert*-butyl methyl ether, hexane/diethyl ether (50:50). Ethyl acetate was used as an organic phase for LLE because of its reproducibility and the degree of extraction.

LLE procedure: to decrease pH to 2.7 20 µL of formic acid was added to 2 mL of wastewater sample contained in glass tube. Then 2 mL of ethyl acetate was added. The solution was shaken over 10 min on multivortex and centrifuged for 2 min at 3000 rpm. 1.5 mL of organic phase was collected and evaporated in concentrator until dryness. The dry residue was dissolved in 200 µL of mobile phase, stirred for 10 min and centrifuged for 5 min at 14000 rpm.

Conditions for LC-MS/MS. The column was thermostated at 30°C. Injection volume was 20 µL. Isocratic elution with 0.1% formic acid/acetonitrile (50:50) was used at a flow rate 0.7 mL/min. Mass spectrometer parameters were selected using TSQ Endura Tune software (Thermo Scientific, USA). The mass spectrometer operated in the positive ion mode using electrospray ionization. Voltage on capillary was 4.0 kV, sheath gas flow was 12 liter/min, the vaporizer temperature — 440°C, the ion transfer tube temperature — 360°C. Collision cell voltage — 5 V, fragmentator voltage — 10 V. For the determination of 5-HIAA in MRM mode the following transitions were monitored: m/z 192 → m/z 146, m/z 192 → m/z 117. The collision energy for the first transition was set at 10 eV, for the second one — 36 eV. The scanning time for one transition was 200 msec.

RESULTS AND DISCUSSION

Significant amount of contaminants in wastewater is sorbed by suspended fine particles. In this regard, the right choice of conditions for the extraction of 5-hydroxyindole-3-acetic acid is an important step of analysis.

Sorbents for solid-phase extraction. Extraction recoveries are presented in Table 1. It can be seen

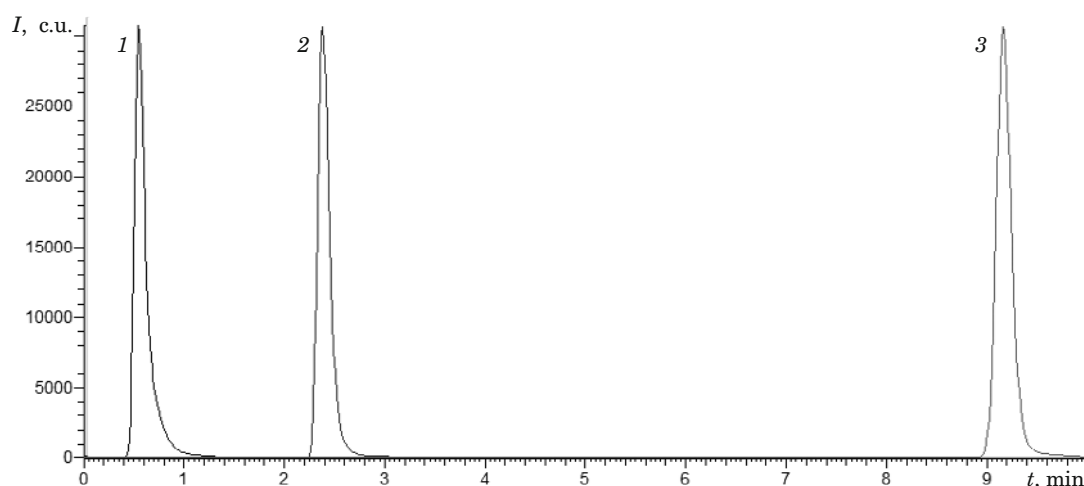


Fig. 1. Overlay of chromatograms of 5-HIAA obtained using the following columns: 1 — Eclipse Plus C18 RRHD; 2 — Zorbax Eclipse C18; 3 — Poroshell HILIC (injection volume 10 μ L; $\rho_{5\text{-HIAA}} = 2$ μ g/mL; mobile phase: 0.1% formic acid: acetonitrile (50:50); flow rate 0.3 mL/min; detection mode: total ion current (TIC), ESI)

that the highest extraction recovery was obtained on Strata-X.

However, despite this sorbent had the best among the studied values of the extraction recovery of 5-HIAA from wastewater, the reproducibility of the results was insufficient. On this basis, it was concluded that probably liquid-liquid extraction was preferred to be used.

Liquid-liquid extraction conditions. In this paper a comparative experiment with various extractants, such as ethyl acetate, hexane, chloroform, dichloromethane, *tert*-butyl methyl ether, and mixture of hexane/diethyl ether (50:50), for the extraction of standard solution of 5-HIAA with concentration level 20 μ g/liter was carried out. During the experiment various values of pH (2.7, 4.6, 6.5) were tested for the best value of extraction recoveries and reproducibility of extraction. The results are shown in Table 2.

It was found that extraction recovery of 5-HIAA significantly depends on the pH of the solutions and increases with decreasing of pH. The maximum recovery (74%) was obtained using ethyl acetate at pH 2.7.

Microemulsions (ME) are known as colloid systems potentially capable to extract compounds effectively [6]. The term “microemulsion” refers to

systems that are fundamentally different from conventional macroemulsions. Typically, ME contain four components: water, hydrocarbon (“oil”), colloid surfactant and non-micellizing surfactant, for example, butyl alcohol. Microemulsion is a thermodynamically stable dispersed system, which is formed by “oil” and water and stabilized with the help of surfactants and co-surfactants. In this case any organic compound limitedly soluble in water could be “oil.” Since the emergence of thermodynamically stable phase is based on the principles of self-organization of surfactants, microemulsion phases are in many respects similar to other organized systems of surfactants, for example, micellar solutions. Earlier we showed that when calcium chloride was added to ME based on sodium dodecyl sulfate (SDS), the system became thermodynamically unstable and formed two immiscible phases: “oil” and water [7]. Hydrophobic substances pass into the oil phase after separation and thereby are concentrated due to a solvent volume decrease (ap-

Table 1. Extraction recovery of 5-HIAA ($\rho = 20$ μ g/liter) from standard solution by solid-phase extraction using various cartridges ($n = 3$; $P = 0.95$)

pH	Strata-X	Chromabond C18	Chromabond HR-P	AccuBOND C18
2.7	0	41 $\pm$ 9	0	37 $\pm$ 2
4.6	63 $\pm$ 13	31 $\pm$ 10	5 $\pm$ 1	24 $\pm$ 3
6.3	50 $\pm$ 10	3 $\pm$ 2	0	0

Table 2. Extraction recovery of 5-HIAA ($\rho = 20$ μ g/liter) from standard solution by LLE at various value of pH ($n = 3$; $P = 0.95$)

Extractants	Standard solution		
	Water, pH 6.5	Ammonium acetate buffer, pH = 4.6	Formic acid, pH = 2.7
Ethyl acetate	26 $\pm$ 3	51 $\pm$ 4	74 $\pm$ 3
Hexane	2 $\pm$ 1	7 $\pm$ 2	9 $\pm$ 1
Chloroform	0	0	52 $\pm$ 4
Dichloromethane	3 $\pm$ 1	10 $\pm$ 2	16 $\pm$ 3
<i>Tert</i> -butyl methyl ether	63 $\pm$ 10	48 $\pm$ 4	73 $\pm$ 3
Hexane/diethyl ether (50:50)	10 $\pm$ 1	12 $\pm$ 2	15 $\pm$ 2

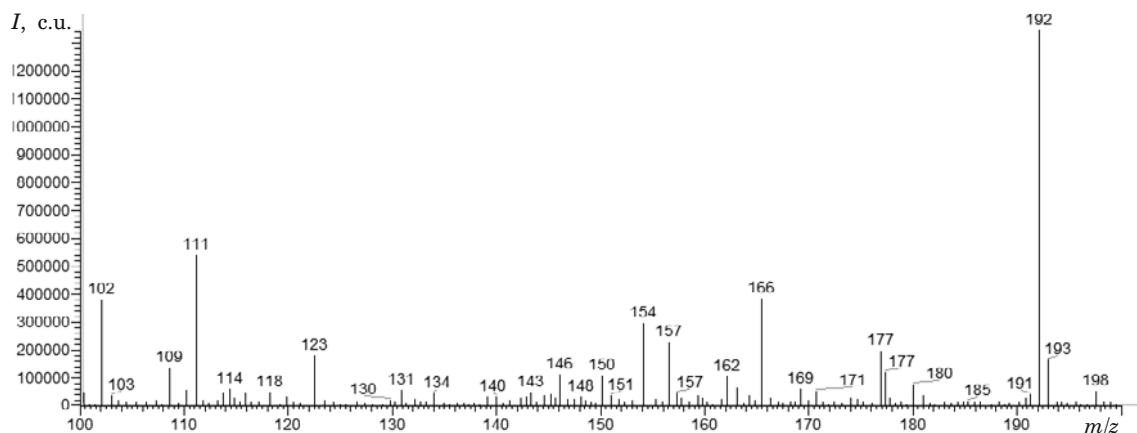


Fig. 2. Mass spectrum of 1 µg/mL solution of 5-HIAA (detection mode: TIC in the range of m/z : 100 – 200)

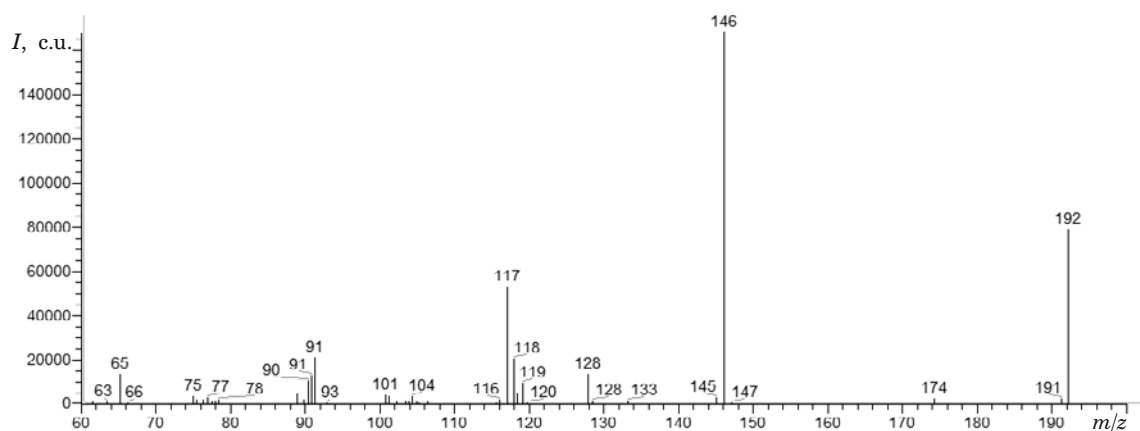


Fig. 3. Mass spectrum of product ions of 5-HIAA (CE = 50 eV; column: Poroshell 120 HILIC 250 × 4.6 mm × 4 µm; injection volume: 20 µL; $\rho_{5\text{-HIAA}}$ = 1 µg/mL; mobile phase: 0.1% formic acid: acetonitrile (50:50), flow rate 0.7 mL/min)

proximately by 10 times). When using the reverse microemulsions “water-in-oil” after decomposition of ME, the hydrophilic substances are concentrated in the aqueous phase. We tested the reverse microemulsion of 65% *n*-heptane, 6% SDS, 5% water, 23% *n*-butanol as an extractant. However, it was found that extraction recovery and reproducibility of the results were not high, and it was not used throughout the further work.

Stationary phase. 5-HIAA is hydrophilic compound ($\log P$ 1.28), therefore it is advisable to use a stationary phase with polar endcapping, ensuring good retention of nonpolar and high-polar compounds. Stationary phases with various functional groups were compared. Chromatograms are shown in Fig. 1.

When C18 was used as a stationary phase, asymmetry of the chromatographic peak was observed. The maximum number of theoretical plates (35200 ± 700 tp/m) was obtained using the Agilent Poroshell 120 HILIC column. To reduce the analysis time, the temperature of the column thermostat was varied from 25 to 45°C. The thermostat temperature was set to 30°C.

MRM parameters: collision energy and fragmentator. To find the optimal conditions for mass spectrometric detection of 5-HIAA (1 µg/mL) in direct injection mode, a solution of 5-HIAA was scanned in the total ion current mode from m/z 100 to 200.

The mass of the initial 5-HIAA ion equal to 192 was selected in terms of the most intense peak (Fig. 2). The greatest sensitivity can be achieved by using the MRM mode in the version of tandem mass spectrometric detection. In Fig. 3, the mass spectrum of product ions is given at the collision energy of 50 eV.

For quantitative analysis the most intensive MRM-transition is usually chosen. Also an additional transition with a second maximum value of m/z is selected for confirmation. The following MRM-transitions for determination of 5-HIAA were chosen: m/z 192 → m/z 146, m/z 192 → m/z 117.

Intensity of the signal of a certain MRM-transition is strongly influenced by the collision energy (CE). CE basically depends on the stability of the precursor ion and the required degree of its frag-

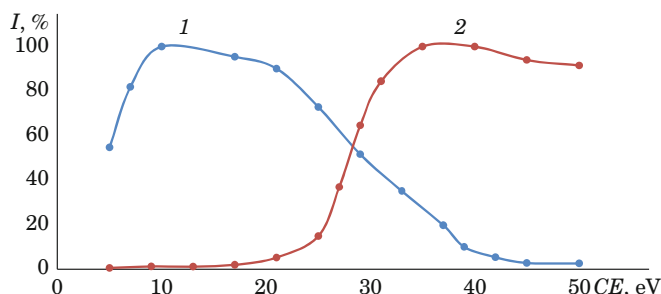


Fig. 4. Dependence of the intensity of the transition signals m/z 192 $\rightarrow$ m/z 146 (1), m/z 192 $\rightarrow$ m/z 117 (2) from the values of collision energy

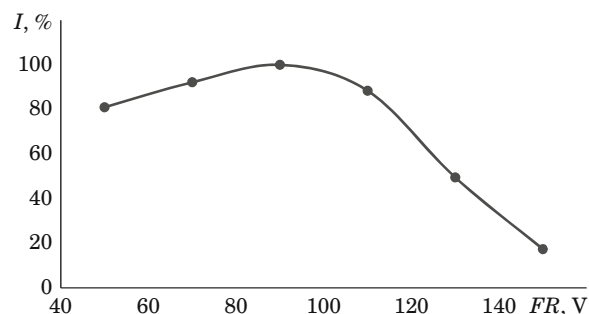


Fig. 5. Dependence of intensity of the signal of 5-HIAA on the fragmentator voltage for the selected MRM-transitions

mentation. To select the values of CE at which the maximum intensity is observed, the dependences of signal intensity on CE were plotted (Fig. 4). The collision energy 10 eV was selected for the transition m/z 192 $\rightarrow$ m/z 146 and 36 eV for m/z 192 $\rightarrow$ m/z 117.

The fragmentator voltage can have a significant effect on the ionization yield of the sample and accordingly, on the sensitivity of determination. The dependence of the signal intensity of 5-HIAA from the fragmentator voltage was plotted (Fig. 5). To find the optimal fragmentation potential, the intensities of the signals of MRM-transitions from 50 to 150 V with increments of 20 V were compared. The optimum value of the fragmentator voltage was found to be 90 V.

Linearity. To evaluate the metrological characteristics of the proposed approach for the determination of 5-HIAA by HPLC-MS/MS under the selected conditions, a calibration curve was plotted for series of 8 test solutions with an acid concentration in the range from 0.5 to 100 $\mu\text{g/liter}$.

The linear regression equation for the dependence of the peak area on the concentration of 5-HIAA is: $S = (720.9 \pm 30.8)c_i + (5607.3 \pm 470.1)$, $r = 0.995$, linear range — 0.5 – 100 $\mu\text{g/liter}$.

The detection limit is 0.2 $\mu\text{g/liter}$ with a pre-concentration in 7.5 times.

Precision. The precision of the procedure was evaluated by determining the convergence of results by repeating the analysis on 6 samples by one chemist on the same day in one equipment and determining the interlaboratory precision when analyzing the same sample in the same laboratory, with a complete repetition of the sample preparation procedure and measurement by another chemist. Convergence was evaluated by calculating the relative standard deviation (RSD) obtained from sequential determinations performed by one chemist on one day. The evaluation of interlaboratory precision with the established confidence interval was determined according to the F -test of Fisher

and the Student's t -test. The results are shown in Table 3.

It is shown that the technique has good convergence (RSD less than 5%) and interlaboratory precision, in view of the fulfillment of all eligibility criteria.

Solution stability. The stability of the model solution at room temperature (25°C) was investigated. The sample was analyzed immediately after preparation, in 30 min, 60 min and further until the difference with the initial measurement was more than 5.0%. It was found that the solution is stable for 24 hours.

Correctness. Correctness was assessed by the method of additives. As a result, it is obtained that the proposed method is correct.

Robustness. During the study of the robustness of the method, it was found that the variation of the chromatographic parameters: the composition of the mobile phase (acetonitrile $\pm 5\%$), column temperature ($\pm 5^\circ\text{C}$), flow rate (± 0.2 mL/min) have no significant effect on the determined amount of

Table 3. Interlaboratory precision of the determination of 5-HIAA by HPLC-MS/MS

N	$S_{5\text{-HIAA}}$, c.u. ($c_{5\text{-HIAA}} = 10 \mu\text{g/liter}$)	
	Chemist 1	Chemist 2
1	28946	28634
2	29783	28013
3	28696	28910
4	29168	28978
5	28934	29012
6	29465	28634
Average	28972	28697
SD	398.30	373.99
RSD, %	1.37	1.30
Calculated F -value		1.13
F -Table value (0.95, 5, 5)		5.05
Calculated Student's t -value		2.10
Student's t -table value (0.95, 10)		2.23

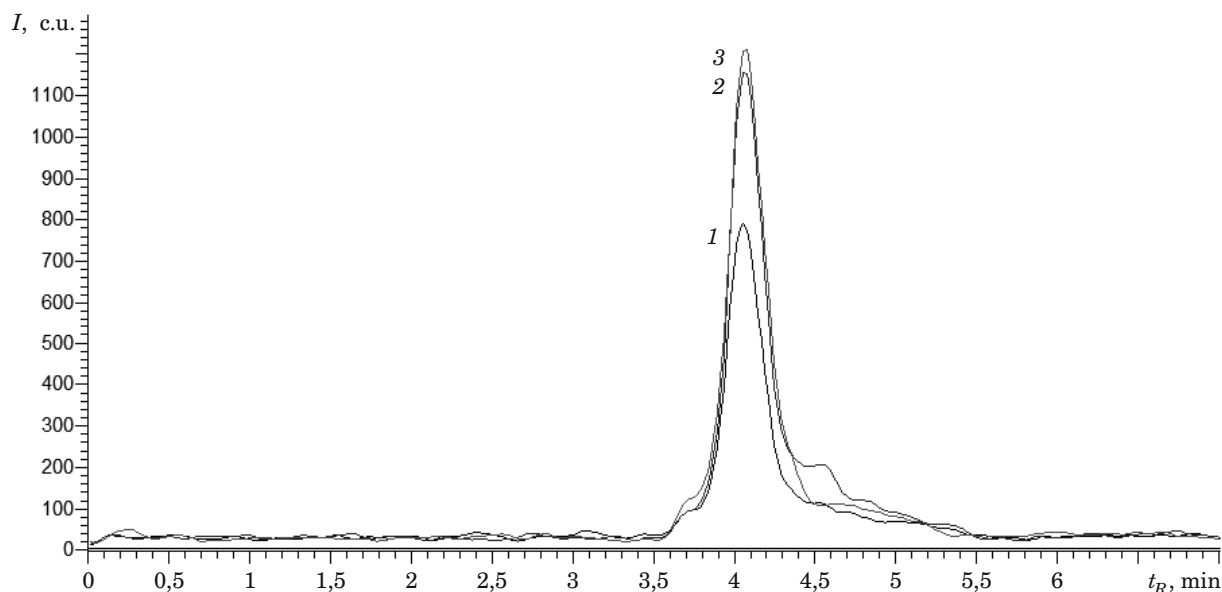


Fig. 6. Overlay of chromatograms of wastewater samples: 1 — #1; 2 — #2; 3 — #3 (column: Poroshell 120 HILIC 4.6×250 mm, $4 \mu\text{m}$); mobile phase: 0.1% formic acid/acetonitrile 50:50; flow rate 0.7 mL/min; column temperature 30°C ; detection in MRM mode with positive ESI; MRM-transitions are m/z 192 $\rightarrow$ m/z 146 (10 eV), 117 (36 eV); injection volume 20 μL)

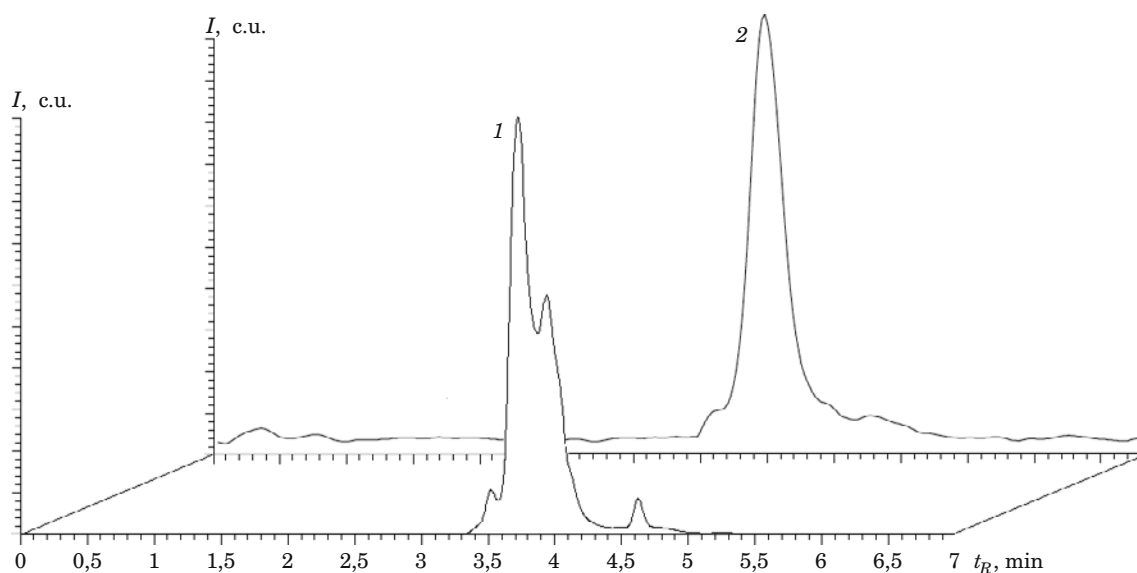


Fig. 7. Overlay of chromatograms of the wastewater sample #1: 1 — HPLC-UV ($\lambda = 275$ nm); 2 — HPLC-MS/MS (column: Poroshell 120 HILIC 4.6×250 mm, $4 \mu\text{m}$); mobile phase: 0.1% formic acid/acetonitrile 50:50; flow rate 0.7 mL/min; column temperature 30°C ; injection volume 20 μL)

5-HIAA by HPLC-MS/MS. The relative deviation does not exceed 10.0%.

Analysis of real objects. As an example of the analysis of real objects, wastewater samples were

Table 4. The results of the determination of 5-HIAA by HPLC-MS/MS in real objects ($n = 3$; $P = 0.95$)

Object	Concentration, $\mu\text{g/liter}$	s_r , %
Wastewater (#1)	7.9 ± 0.4	4
Wastewater (#2)	15.8 ± 1.1	6
Wastewater (#3)	18.1 ± 1.0	4

taken at three wastewater treatment plants in Moscow region. The results of the determination of 5-HIAA in wastewater samples are shown in Table 4. Overlay of the obtained chromatograms in the analysis of wastewater is shown in Fig. 6. Overlay of chromatograms of wastewater obtained by HPLC-UV ($\lambda = 275$ nm) and HPLC-MS/MS is shown in Fig. 7.

CONCLUSION

Procedure for a highly sensitive determination of 5-hydroxyindole-3-acetic acid in wastewater by

high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection was developed. The metrological characteristics of the determination of 5-HIAA by HPLC-MS/MS with preliminary sample preparation by LLE are evaluated. Following technique is characterized by low detection limits (0.2 µg/liter) and good reproducibility ($s_r = 4 - 6\%$). It is used for the determination of 5-HIAA in wastewater collected at three wastewater treatment plants in Moscow region. The content of 5-HIAA in wastewater was found to be from 8 to 18 µg/liter.

Acknowledgment. *The work was carried out - with financial support of the RFBR grant 16-03-00257.*

REFERENCES

1. **Rozhanets V. V., Jang M.** Sewage-based epidemiology: assessment of consumption of ethanol and nicotine / *Narkologiya*. 2017. Vol. 16. N 8. P. 11 – 23 [in Russian].
2. **Rico M., Andrés-Costa M. J., Picó Y.** Estimating population size in wastewater-based epidemiology. Valencia metropolitan area as a case study / *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 323. P. 156 – 165.
3. **Gracia-Lor E., Bade R., Bijlsma L.** Measuring biomarkers in wastewater as a new source of epidemiological information: Current state and future perspectives / *Environ. Int.* 2017. Vol. 99. P. 131 – 150.
4. **McCall A.-K., Bade R., Kinyua J., et al.** Critical review on the stability of illicit drugs in sewers and wastewater samples / *Water Res.* 2016. Vol. 88. P. 933 – 947.
5. **Chen C., Kostakis C., Gerber J. P.** Towards finding a population biomarker for wastewater epidemiology studies / *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 487. N 1. P. 621 – 628.
6. **Winsor P. A.** Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. Part 1 / *Trans. Faraday Soc.* 1948. Vol. 44. P. 376 – 398.
7. **Tolmacheva N. G., Pirogov A. V., Shpigun O. A.** Usage of microemulsion for the extraction of o-phthalic acid ether from the soil, followed by decomposition of microemulsions with simultaneous concentration and gas chromatographic determination of target components / *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser. 2. Khimiya*. 2017. Vol. 58. N 2. P. 83 – 88 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-12-15

УДК (UDC) 543.51,543.67,543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УЛЬТРАНИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ УРАНА И ТОРИЯ В АНТИЧНОМ СВИНЦЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПОСЛЕ ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ¹

© Наталья Николаевна Федюнина², Петр Сергеевич Федотов^{2,3},
Дмитрий Владимирович Философов⁴,
Евгений Александрович Якушев⁴

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-01096 мол_а.

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия;
e-mail: nataliafedyunina@mail.ru

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия.

⁴ Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия.

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

Предложен методический подход к снижению предела обнаружения урана и тория в античном свинце, включающий выделение элементов в экстракционной системе на основе тетрафенилметилendifосфиндиоксида и их последующее МС-ИСП определение. В условиях статической экстракции изучено влияние времени контакта фаз, кислотности среды и концентрации экстрагента на извлечение урана и тория из азотнокислых растворов. Показано, что матричный элемент — свинец — не извлекается в используемой экстракционной системе. Полученные результаты позволили выбрать и оптимизировать условия концентрирования урана и тория и их элюирования водным раствором этидроновой кислоты в режиме жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Установлено, что содержание урана и тория в образце античного свинца, поднятого со дна океана, находится на уровне ниже 10^{-10} % масс.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; концентрирование; жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой; уран; торий; античный свинец.

ICP-MS DETERMINATION OF ULTRALOW CONTENTS OF URANIUM AND THORIUM IN ANTIQUE LEAD AFTER THEIR ISOLATION BY COUNTERCURRENT CHROMATOGRAPHY (LIQUID-CHROMATOGRAPHY WITH A FREE STATIONARY PHASE)

© Natalia N. Fedyunina,⁵ Petr S. Fedotov,^{6,7}
Dmitry V. Filosofov,⁸ and Evgeny A. Yakushev⁸

⁵ National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia; e-mail: nataliafedyunina@mail.ru

⁶ National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia.

⁷ V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

⁸ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia.

Submitted November 14, 2017.

A methodical approach to reduction of the limit of uranium and thorium detection in antique lead is proposed. The approach includes separation of the elements in the extraction system based on tetraphenylmethylenediphosphine dioxide and their subsequent ICP-MS determination. The influence of phase contact time, medium acidity, concentration of the extractant on the extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions was studied under conditions of batch extraction. It is shown that the matrix element (lead) is not recovered in the considered extraction system. We specified and optimized conditions for concentration of uranium and thorium and their elution with an aqueous solution of etidronic acid using countercurrent chromatography. The content of uranium and thorium in the sample of antique lead raised from the ocean floor are less than 10^{-10} % wt.

Keywords: inductively coupled plasma mass-spectrometry; preconcentration; countercurrent chromatography; uranium; thorium; antique lead.

Одной из важнейших задач ядерной физики является изучение свойств нейтрино. Информация об их массе и взаимопревращениях поможет лучше понять, как субатомные частицы повлияли на развитие вселенной. Для проведения экспериментов детекторы должны быть размещены глубоко под землей и изготовлены из высокочистых материалов. В частности, защитный кожух должен представлять собой сверхчистый свинец, содержание урана и тория в котором не превышало бы 10^{-10} % масс. [1, 2]. Однако свинец, который произведен в наше время, имеет фон, обусловленный радиоактивным ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,2$ года) и его дочерними изотопами ^{210}Bi и ^{210}Po ($T_{1/2}$ — 5,012 дня и 138,376 дня соответственно), входящими в состав естественного радиоактивного ряда ^{238}U – ^{226}Ra и в достаточно больших количествах присутствующими в любой свинецсодержащей руде. Для уменьшения радиоактивного фона, обусловленного ^{210}Pb , в 1000 раз необходимо выдерживать свинец в течение более 10 периодов полураспада, т.е. более 222 лет. Одним из перспективных источников такого выдержанного свинца является античный свинец, полученный на Римских рудниках в Испании и Англии более 2000 лет назад и найденный на местах кораблекрушений.

Определение урана и тория в античном свинце требует использования наиболее чувствительных многоэлементных методов анализа. Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет определять большинство элементов с пределами обнаружения до пг/л. Существенное ограничение метода состоит в том, что содержание матричных элементов в анализируемом растворе не должно превышать 0,1 – 0,5 % в зависимости от атомного номера и потенциала ионизации [3]. В связи с этим ограничением, а также с необходимостью переведения анализируемого образца в раствор реальные пределы обнаружения при анализе различных материалов обычно не превышают 10^{-8} % масс.

Для снижения предела обнаружения применяют сочетание МС-ИСП с такими методами концентрирования, как ионный обмен, экстракция, флотация, сорбция [4]. С одной стороны, концентрирование позволяет существенно снизить пределы обнаружения, однако зачастую это приводит к возрастанию влияния окружающей среды, чистоты используемых реактивов, лабораторной посуды и т.п. на получаемые результаты, что негативно сказывается на их достоверности. Заметно увеличиваются также трудоемкость и продолжительность анализа. Можно существенно улучшить результаты определения с применением концентрирования при его проведении в закрытой системе с использованием минимального ко-

личества как реагентов, так и лабораторной посуды. Разделение веществ методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) основано на их распределении между двумя несмешивающимися жидкими фазами во вращающейся спиральной колонке (ВСК). Такая колонка позволяет удерживать в качестве неподвижной фазы одну из фаз различных двухфазных систем за счет действия силового поля, возникающего при вращении колонки вокруг своей оси и ее одновременном обращении вокруг центральной оси планетарной центрифуги. Успех разделения компонентов во многом определяется выбором состава двухфазной системы. При разделении элементов в качестве неподвижной фазы используют растворы экстракционных реагентов в органических растворителях. Водные растворы комплексообразующих реагентов, минеральных солей и кислот служат подвижной фазой. Варьирование объема анализируемой пробы (от 0,1 мл до 1 л и более) позволяет достичь высоких факторов концентрирования. Осуществление процесса пробоподготовки в ВСК выглядит перспективным, так как капиллярная колонка изготовлена из тефлона — одного из самых чистых инертных материалов, использование которого практически исключает дополнительное загрязнение анализируемого раствора [5, 6].

В настоящей работе показано, что сочетание ЖХСНФ, где разделение проходит в закрытой системе, и определения примесных элементов методом МС-ИСП позволяет достичь требуемого уровня определяемых содержаний, который составляет порядка 10^{-10} % масс.

Оборудование и реактивы. Измерения проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 (Япония). Управление прибором осуществлялось с помощью программного обеспечения ICP-MS MassHunter 4.1. Характеристики работы прибора приведены ниже:

Параметры	Настройки
	Плазма
Мощность генератора, Вт	1550
Скорость плазмообразующего потока аргона, л/мин	15
	Масс-спектрометр
Разрешение, масс	0,8
Вакуум без плазмы, торр	$1 \cdot 10^{-5}$
Вакуум с плазмой, торр	$1 \cdot 10^{-4}$
	Подача пробы
Скорость аргона-носителя, л/мин.	1,0 – 1,2
Скорость подачи пробы, мл/мин	1,0
	Параметры измерения
Число точек на а.е.м.	3
Число проходов	100
Общее время измерения на точке, с	0,1

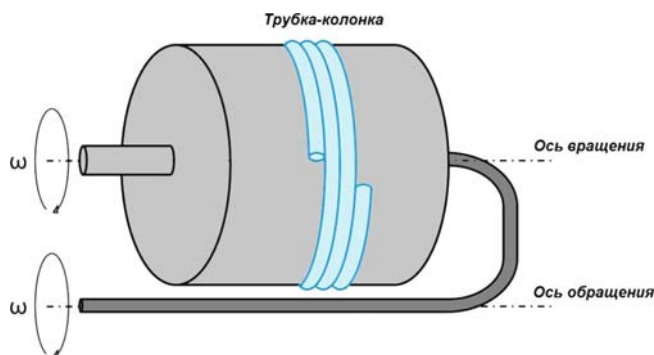


Рис. 1. Схема планетарной центрифуги

В динамических условиях концентрирование проводили методом ЖХСНФ с использованием планетарной центрифуги с вертикально расположенной колонкой (Институт аналитического приборостроения РАН, Россия) в однослойной спиралевидной колонке (радиус обращения $R = 90$ мм, радиус вращения $r = 50$ мм), представляющей собой тefлоновую трубку внутреннего диаметра 1,6 мм. Скорость вращения узла колонки ω была равна его скорости обращения и составляла 500 мин^{-1} . Скорость потока подвижной фазы составляла 1 мл/мин. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Для прокачивания растворов через колонку применяли перистальтический насос 120U/DV Watson-Marlow (Великобритания).

Деионизованную воду ($18,2 \text{ М}\Omega/\text{см}$) получали с помощью установки Millipore Simplicity (Millipore, Франция).

Взвешивание осуществляли с помощью весов САРТОГОСМ МВ210-А (Россия) с точностью $\pm 0,01$ мг.

В работе использовали дозаторы переменных объемов: 100 – 1000 мкл, 1 – 5 мл (Thermo Scientific, Россия), одноразовые наконечники (Thermo Scientific, Россия) и полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл (Labcon, США).

Для приготовления растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65 %) марки «suprapur» (Merck, Германия) и многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-A (High-Purity Standards, США), содержащий 10 мг/л каждого исследуемого элемента.

Для приготовления неподвижной фазы применяли хлороформ хч (Химреактив, Россия) и тетрафенилметилendifосфиндиоксид, синтезированный в Институте физиологически активных веществ РАН. Для приготовления подвижной фазы использовали моногидрат этидроновой кислоты (Fluka).

Концентрирование и определение урана и тория. Первоначально изучили возможность прямого инструментального определения при-

родных радиоактивных элементов в образце античного свинца. Для этого античный свинец (50 мг) растворяли в закрытой системе в 10 мл 3 М HNO_3 . Перед измерением для снижения влияния матрицы свинца раствор разбавляли в 25 раз азотной кислотой, концентрация которой в конечном растворе составляла 1 моль/л.

Пределы обнаружения (ПО) рассчитывали следующим образом: $\text{ПО} = C_{\text{фон}} + 3\sigma$, где $C_{\text{фон}}$ — концентрация элемента в фоновом растворе, σ — стандартное отклонение фонового сигнала.

Фоновым раствором служила 1 М HNO_3 . Полученные нами пределы обнаружения урана и тория составили $5 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-8}$ % масс. соответственно. При этом содержания урана и тория в образце были ниже пределов обнаружения.

Для концентрирования урана и тория методом ЖХСНФ в качестве неподвижной фазы использовали раствор тетрафенилметилendifосфиндиоксида (ДФО) в хлороформе. Предварительно в условиях статической экстракции изучили влияние времени контакта фаз, кислотности среды, концентрации реагента и сопутствующих элементов на коэффициенты распределения урана и тория. Для этого раствор реагента в хлороформе соответствующей концентрации встряхивали с модельным раствором изучаемых элементов в азотной кислоте. Во всех экспериментах модельный раствор содержал по 100 мкг/л Pb, U и Th. Время контакта фаз варьировали от 5 до 30 мин. Было показано, что пяти минут достаточно для установления равновесия. Концентрацию азотной кислоты варьировали от 0,2 до 3 моль/л при концентрации экстрагента 0,01 моль/л. Показано, что оптимальная для извлечения обоих элементов концентрация азотной кислоты составляет 1 моль/л (рис. 2).

Концентрацию экстрагента варьировали в диапазоне 0,0001 – 0,1 моль/л. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов распределения урана и тория от концентрации ДФО. При концентрации экстрагента ниже 0,005 моль/л уран не извлекается. Торий начинает экстрагироваться при концентрации ДФО выше 0,001 моль/л. Концентрация экстрагента, равная 0,01 моль/л, является достаточной для количественного извлечения урана и тория в режиме ЖХСНФ, которая по сути представляет собой многоступенчатую экстракцию.

Найденные оптимальные условия: концентрация реагента — 0,01 моль/л, концентрация азотной кислоты — 1 моль/л. Установлено, что свинец в этих условиях не экстрагируется.

В условиях динамической экстракции методом ЖХСНФ колонку заполняли неподвижной фазой, затем во время вращения на ее вход подавали подвижную фазу. После установления ди-

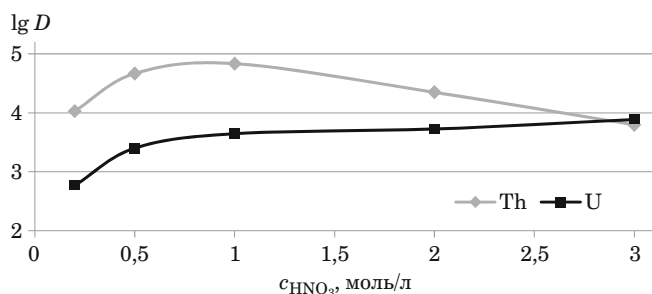


Рис. 2. Зависимость извлечения урана и тория 0,01 М раствором ДФО в хлороформе от концентрации HNO_3

намического равновесия вводили модельный раствор или раствор античного свинца.

В качестве неподвижной фазы использовали 0,01 М раствор ДФО в хлороформе, а в качестве подвижной — 1 М HNO_3 . При этом удерживание в колонке постоянного объема неподвижной фазы при непрерывном прокачивании подвижной фазы составило 72 % от общего объема колонки. В качестве элюента применяли 0,01 М раствор этидроновой кислоты. При использовании модельных растворов показано, что уран и торий количественно реэкстрагируются с первой же фракцией элюента объемом 5 мл. Степень извлечения обоих элементов составляет 99 %.

Античный свинец (1 г) растворяли в закрытой системе в 5 мл 3 М HNO_3 . Раствор довели до объема 50 мл и кислотности 1 М HNO_3 . На стадии концентрирования урана и тория полученный раствор прокачивали через колонку, затем на вход колонки подавали элюент (20 мл этидроновой кислоты), а реэкстракт собирали по фракциям, объем которых составлял 2 мл. В качестве фоновой кислоты использовали 0,01 М этидроновую кислоту. Полученные пределы обнаружения составили: для урана — $8 \cdot 10^{-10}$ % масс., а для тория — $7 \cdot 10^{-10}$ % масс. Содержание урана и тория в каждой из фракций не превышало пределов обнаружения.

Таким образом, применение методического подхода, основанного на выделении урана и тория методом ЖХСНФ и их последующем МС-ИСП определении, позволило на 2–3 порядка величины снизить пределы обнаружения (по сравнению с прямым инструментальным определением) и достичь уровня 10^{-10} % масс. при определении этих элементов в образце античного свинца.

Авторы благодарят В. Баулина из Института физиологически активных веществ РАН за синтез экстрагента.

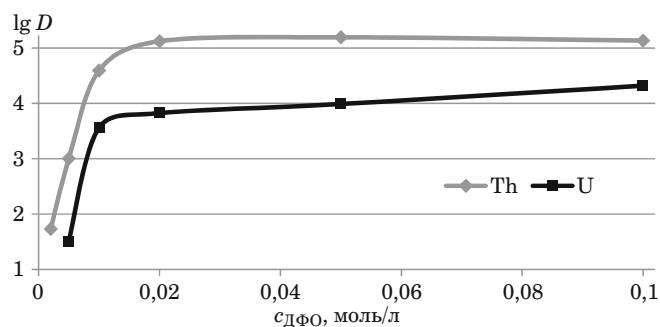


Рис. 3. Зависимость извлечения урана и тория от концентрации ДФО при экстракции из 1 М HNO_3

ЛИТЕРАТУРА

1. Leonard D. S., Grinberg P., Weber P., et al. Systematic study of trace radioactive impurities in candidate construction materials for EXO-200 / Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2008. Vol. 591. N 3. P. 490 – 509.
2. Grinberg P., Willie S., Sturgeon R. E. Determination of thorium and uranium in ultrapure lead by inductively coupled plasma mass spectrometry / Anal. Chem. 2005. Vol. 77. N 8. P. 2432 – 2436.
3. Nelms S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. — U.K.: Blackwell Publishing, 2005. — 356 p.
4. Rao Prasada T., Metilda P., Gladis Mary J. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination — an overview / Talanta. 2006. Vol. 68. N 4. P. 1047 – 1064.
5. Maryutina T. A., Fedotov P. S., and Spivakov B. Ya. Application of Countercurrent Chromatography in Inorganic Analysis / Countercurrent Chromatography, J.-M. Menet and D. Thiébaud, eds., Chromatographic Science Series. Vol. 82. — NY: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 171 – 221.
6. Спываков Б. Я., Марюткина Т. А., Федотов П. С. и др. Разделение веществ во вращающихся спиральных колонках: от микроэлементов до микрочастиц / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1096 – 1103.

REFERENCES

1. Leonard D. S., Grinberg P., Weber P., et al. Systematic study of trace radioactive impurities in candidate construction materials for EXO-200 / Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2008. Vol. 591. N 3. P. 490 – 509.
2. Grinberg P., Willie S., Sturgeon R. E. Determination of thorium and uranium in ultrapure lead by inductively coupled plasma mass spectrometry / Anal. Chem. 2005. Vol. 77. N 8. P. 2432 – 2436.
3. Nelms S. M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. — U.K.: Blackwell Publishing, 2005. — 356 p.
4. Rao Prasada T., Metilda P., Gladis Mary J. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination — an overview / Talanta. 2006. Vol. 68. N 4. P. 1047 – 1064.
5. Maryutina T. A., Fedotov P. S., and Spivakov B. Ya. Application of Countercurrent Chromatography in Inorganic Analysis / Countercurrent Chromatography, J.-M. Menet and D. Thiébaud, eds., Chromatographic Science Series. Vol. 82. — NY: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 171 – 221.
6. Spivakov B. Ya., Maryutina T. A., Fedotov P. S., et al. Separation of substances in rotating coiled columns: from trace elements to microparticles / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 10. P. 928 – 934.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-16-21

УДК (UDC) 543.42

АНАЛИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Ирина Валентиновна Глинская¹, Анна Эдуардовна Теселкина¹,
Татьяна Юрьевна Алексеева², Роман Юрьевич Куфтырев³

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: ira.glinskaya.55@mail.ru

² ООО «АНСЕРТЭКО», Москва, Россия; e-mail: ansertek@gmail.com

³ ООО «ЗТК», Московская область, г. Апрелевка, Россия; e-mail: info@techceram.ru

Статья поступила 13 октября 2017 г.

Описана методика определения алюминия, гафния, железа, иттрия, кальция, магния и титана в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Изучены условия разложения двух модификаций анализируемого материала — необожженного и подвергнутого стабилизирующему обжигу. Найдено, что необожженный диоксид циркония хорошо растворяется в серной кислоте, а переведение в раствор обожженного образца возможно только при сплавлении с пиросульфатом или бифторидом калия, однако применение этих реагентов приводит к высоким значениям поправки контрольного опыта для микропримесей (на уровне десятых и сотых долей %). В связи с этим изучили возможность переведения обожженного образца в раствор смесью кислот в условиях микроволнового разложения, варьируя качественный и количественный состав смеси, температуру проведения реакции, время достижения и поддержания требуемой температуры. Установлено, что разложение в смеси фтороводородной и серной кислот (2:1) в микроволновой системе при ступенчатом нагреве реакционной смеси обеспечивает количественное растворение обожженного образца и достаточно низкие значения поправки контрольного опыта для микропримесей. Аналитические линии выбирали с учетом их относительной интенсивности и возможных спектральных наложений линий матричных элементов при анализе модельных растворов, содержащих 1,3 мг/см³ Zr, 0,2 мг/см³ Y и от 0,2 до 20 мкг/см³ примесей. В результате были выбраны следующие аналитические линии: Al II 167,079 нм и Al I 308,215 нм; Ca II 184,006 нм и 393,366 нм; Fe II 238,204 нм; Mg II 279,553 нм, Ti II 334,941 нм, Y II 371,030 нм и Hf II 232,247 нм. Разработанная методика анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом АЭС-ИСП позволяет одновременно определять алюминий, железо, магний и титан в диапазоне содержаний 0,01 – 1,0 %, кальций — 0,02 – 1,0 %, гафний — 0,1 – 5,0 % и иттрий — 2,0 – 15 % с относительным стандартным отклонением 6 – 30 % отн. (Al, Fe, Mg, Ti, Ca), 2 – 7 % отн. (Hf) и 2 – 4 % отн. (Y). Правильность методики подтверждена методом «введено – найдено».

Ключевые слова: диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

THE ANALYSIS OF ZIRCONIUM DIOXIDE STABILIZED WITH YTTRIUM OXIDE BY ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

© Irina Valentinovna Glinskaya, Anna Eduardovna Teselkina,
Tat'yana Yur'evna Alekseeva, and Roman Yur'evich Kuftyrev

Submitted October 13, 2017.

A method of aluminum, hafnium, iron, yttrium, calcium, magnesium, and titanium determination in yttria-stabilized zirconia (YSZ) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is described. Conditions for the decomposition of two modifications of the analyzed material — unburned and subjected to stabilizing firing — were studied. It was found that the unburnt zirconia dissolves well in sulfuric acid, and the conversion to the solution of the burnt sample is possible only with fusion with potassium pyrosulfate or potassium biferuoride, but using of these reagents leads to high values of the control experiment correction for trace impurities (at the level of tenths and hundredths of a percent). In this connection, we studied the possibility of acid dissolution of a burnt sample

under microwave decomposition, varying the qualitative and quantitative composition of the acid mixture, the reaction temperature, the time to reach and to maintain the required temperature. It was found that the decomposition in the mixture of hydrofluoric and sulfuric acids (2:1) in the microwave system with stepwise heating of the reaction mixture ensures quantitative dissolution of the burnt sample and sufficiently low values of the control experiment correction for microimpurities. The analytical lines were chosen taking into account their relative intensity, possible spectral overlaps, and the matrix effect in the analysis of model solutions containing 1.3 mg/cm³ Zr, 0.2 mg/cm³ Y and from 0.2 to 20 mg/cm³ impurities. As a result, the following analytical lines were chosen: Al II 167.079 nm and Al I 308.215 nm; Ca II 184.006 nm and 393.366 nm; Fe II 238.204 nm; Mg II 279.553 nm, Ti II 334.941 nm, Y II 371.030 nm and Hf II 232.247 nm. The developed method for the analysis of yttria-stabilized zirconia (YSZ) by the ICP-AES allows simultaneously determining aluminum, iron, magnesium and titanium in the range of 0.01 – 1.0%, calcium — 0.02 – 1.0%, hafnium — 0.1 – 5.0% and yttrium — 2.0 – 15% with a % rel. (Y). The correctness of the method is confirmed by the standard addition technique.

Keywords: zirconium dioxide, stabilized by yttrium dioxide; microwave sample preparation; Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, применяют при создании конструкционных материалов, инструментов для обработки металлов давлением, в качестве теплозащитных покрытий при плазменном напылении в производстве деталей и узлов газотурбинных двигателей.

Содержание оксида иттрия в стабилизированном диоксиде циркония (от 4 до 17 %) регламентировано в зависимости от области применения, кроме того, лимитировано содержание оксида гафния (от 0,1 до 6,0 %) и примесных элементов — алюминия, железа, кальция, магния и титана (0,01 – 0,3 %) (ТУ 342–2000. Диоксид циркония для плазменного напыления покрытий; ТУ 344 – 2000. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия). Существующие методики анализа материалов на основе диоксида циркония, в частности, цирконийсодержащих огнеупоров, устанавливают комплексонометрические, фотометрические и атомно-абсорбционные методы индивидуального определения оксидов алюминия (от 0,5 до 30 %), железа (от 0,01 до 2,5 %), иттрия (от 5,0 до 25 %), кальция (от 0,1 до 35 %), магния (от 0,2 до 10 %) и титана (от 0,05 до 3,0 %), что не позволяет одновременно определять данные примеси [1 – 6]. Кроме того, чувствительность данных методик недостаточна для определения примесей алюминия, кальция, магния и титана на требуемом уровне содержаний — от 0,01 – 0,02 %. Методика атомно-эмиссионного анализа, основанная на возбуждении спектра в конденсированной искре или дуге постоянного или переменного тока и его фотографической регистрации [7], не использует в полной мере возможности многоэлементного спектрального метода анализа, так как распространяется только на один компонент — оксид гафния (от 0,1 до 3,0 %). В работе [8] представлены результаты разработки методики атомно-эмиссионного определения магния и иттрия в материалах на основе диокси-

да циркония с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров. Для устранения матричного влияния циркония на аналитические сигналы примесей применяли буферные смеси, состоящие из графитового порошка и оксидов металлов. Показано, что примесь магния наиболее достоверно определяется в присутствии оксида кадмия, а примесь иттрия — в присутствии оксида свинца. Следовательно, и в этом случае методики являются одноэлементными. Таким образом, применение вышеуказанных методов делает анализ материалов на основе диоксида циркония длительным, трудоемким и не позволяет определять микропримеси на требуемом уровне.

Цель настоящей работы — разработка методики одновременного определения алюминия, гафния железа, иттрия кальция, магния и титана в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия. Необходимость контроля качества данного материала по содержанию нескольких регламентируемых элементов определила выбор атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) как многоэлементного, прецизионного и не требующего наличия адекватных стандартных образцов метода анализа.

Для анализа методом АЭС-ИСП анализируемый объект необходимо перевести в раствор. Основной компонент — диоксид циркония — не растворяется в большинстве кислот, кроме серной, и для его разложения в основном применяют сплавление с различными плавнями [9]. Задачу разложения диоксида циркония усложняет то, что он может существовать в двух модификациях, переходящих одна в другую в интервале температур 1000 – 1200 °С. В результате этого происходит переход от моноклинной кристаллической решетки к кубической, характеризующейся более высокой химической устойчивостью. Поэтому в данной работе особое внимание было

уделено разработке способа разложения, который обеспечил бы полное растворение стабилизированного диоксида циркония и минимальное значение поправки контрольного опыта при определении примесных элементов. Кроме того, для последующего анализа методом АЭС-ИСП желательно, чтобы содержание солей в растворе пробы было минимальным, и это также следует учитывать при выборе способа перевода анализируемой пробы в раствор.

В качестве объектов исследования выбраны два образца диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, различной модификации — образец № 1 (необожженный) и образец № 2 (подвергнутый стабилизирующему обжигу).

В работе использовали серную, хлороводородную (осч) и фтороводородную (хч) кислоты; пиросульфат калия и бифторид калия (ч).

Исзуемые объекты анализировали с использованием спектрометра iCAP 6300 (Thermo Electron Corporation, США) с радиальным наблюдением плазмы. Оптимизированная конструкция спектрометра обеспечивает одновременное измерение интенсивности любых аналитических линий в диапазоне от 166 до 847 нм. Прибор оснащен современным полупроводниковым твердотельным детектором с высокими чувствительностью и разрешением (устройство с инъекцией заряда — CID) и мощной высокоэффективной оптической системой (оптическая система эшелле), которая позволяет использовать более высокие спектральные порядки, благодаря чему разрешение на длине волны 200 нм составляет 7 пм при сохранении достаточной светосилы прибора. Параметры работы спектрометра: мощность генератора — 1200 Вт; распылительный поток аргона — 0,7 л/мин; плазмообразующий (охлаждающий) поток аргона — 12 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,5 л/мин; высота наблюдения спектра — 12 мм над верхним витком индуктора. Управление спектрометром осуществляется компьютерной программой ITEVA.

Выбор аналитических линий осуществляли с учетом их относительной интенсивности и возможных спектральных наложений линий матричных элементов. В соответствии с требованиями к чистоте стабилизированного диоксида циркония содержание оксидов алюминия, железа, кальция, магния и титана не должно превышать 0,01 – 0,3 %. Определение таких низких содержаний методом АЭС-ИСП возможно только при небольшом разбавлении пробы, т.е. в присутствии высоких концентраций матричных компонентов. Для выбора аналитических линий и изучения матричного эффекта анализировали растворы, содержащие 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия (что соответствует 2 мг/см³ стабилизирован-

ного оксида циркония), без примесных элементов и в присутствии от 0,2 до 20 мг/см³ примесей. Для приготовления модельных растворов использовали стандартные образцы состава растворов матричных и примесных элементов (ГСО). В результате были выбраны следующие аналитические линии, свободные от спектральных наложений: Al II 167,079 нм и Al I 308,215 нм; Ca II 184,006 и 393,366 нм; Fe II 238,204 нм; Mg II 279,553 нм и Ti II 334,941 нм. Эксперименты показали, что в присутствии макрокомпонентов происходит значительное подавление интенсивностей аналитических линий железа, магния и титана (до 8 – 15 %), поэтому градуировочные растворы для одновременного определения алюминия, железа, кальция, магния и титана готовили на фоне 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия.

Определение иттрия на уровне процентов и гафния на уровне десятых долей процента в стабилизированном диоксиде циркония возможно при использовании более разбавленных растворов. По результатам анализа раствора циркония с концентрацией 0,13 мг/см³ и раствора, содержащего 0,13 мг/см³ циркония, 10 мг/см³ иттрия и 2 мг/см³ гафния, были выбраны линии Y II 371,030 нм и Hf II 232,247 нм, свободные как от спектральных наложений, так и от матричного эффекта циркония, что позволило в дальнейшем использовать для градуировки спектрометра чистые растворы этих элементов. Предварительно была изучена возможность растворения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в серной кислоте. Для этого помещали по 0,1 г исследуемых образцов в стеклоуглеродные тигли и нагревали с 2 – 3 см³ концентрированной серной кислоты. Эксперименты показали, что образец № 1 (необожженный) хорошо растворяется в серной кислоте после 1,5 – 2 ч нагревания, тогда как образец № 2 (обожженный) практически не растворяется и через 7 – 8 ч, причем даже при добавлении фтороводородной кислоты или бифторида калия. Поэтому последующие эксперименты проводили с образцом № 2.

Для разложения диоксида циркония обычно применяют сплавление с пиросульфатом или бифторидом калия [9]. В настоящей работе эти реагенты были использованы для разложения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Сплавление с пиросульфатом калия проводили в тиглях из кварца при 900° С, с бифторидом калия — в тиглях из стеклоуглерода при 650 °С или платины при 800 °С. Навеску анализируемой пробы массой 0,1 г помещали в тигель и смешивали с 2 г плавня, далее нагревали в муфельной печи до требуемой температуры и выдерживали при этой температуре в течение

5 мин. После охлаждения выщелачивали плав 10 см³ хлороводородной кислоты, разбавленной в объемном отношении 1:1 (при сплавлении с пиросульфатом калия), или 5 см³ серной кислоты, разбавленной в объемном отношении 1:1 (при сплавлении с бифторидом калия), переводили раствор в полипропиленовую колбу вместимостью 50 см³ и доводили его объем до метки деионизованной водой. В полученном исходном растворе определяли примеси алюминия, железа, кальция, магния и титана. Для определения иттрия и гафния исходный раствор разбавляли в 10 раз деионизованной водой. Одновременно с приготовлением растворов анализируемой пробы готовили растворы контрольного опыта для учета содержания определяемых элементов в реактивах: выполняли все вышеуказанные операции без добавления анализируемой пробы. Подготовленные таким способом растворы анализировали с использованием спектрометра при приведенных выше условиях, измеряя интенсивность выбранных аналитических линий.

Эксперименты показали, что в результате сплавления проба полностью растворяется как при использовании в качестве плавня пиросульфата калия, так и бифторида калия. Однако применение этих реагентов приводит к высоким значениям поправки контрольного опыта для алюминия, железа, кальция, магния и титана на уровне десятых и сотых долей %, что не позволяет достичь требуемых нижних границ определяемых содержаний этих элементов. Таким образом, разложение стабилизированного диоксида циркония сплавлением можно применять только для определения в нем иттрия и гафния.

В целях достижения количественного растворения анализируемой пробы и снижения поправки контрольного опыта для микропримесей были проведены эксперименты по кислотному растворению образца № 2, подвергнутого стабилизирующему обжигу, в условиях микроволнового разложения. Для такой пробоподготовки использовали лабораторную микроволновую систему MARS 6 (CEM Corporation, США) с датчиком контроля температуры MTS-300 Plus и датчиком контроля давления ESP-1500 Plus. Разложение проб проводили в закрытых фторопластовых сосудах EasyPrep Plus вместимостью 100 см³, рассчитанных на максимальную температуру 300 °C и максимальное давление 54 атм.

При разработке методики микроволнового вскрытия диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, варьировали качественный и количественный состав смеси кислот для разложения, температуру проведения реакции, время достижения и поддержания требуемой температуры. Навеску анализируемой пробы массой 0,1 г

помещали на дно сосуда EasyPrep Plus и растворяли в условиях микроволнового нагрева либо проводя разложение в несколько этапов, последовательно нагревая сначала в присутствии фтороводородной кислоты, затем добавляя серную и на последнем этапе — хлороводородную кислоту, либо сразу в смеси концентрированных фтороводородной и серной кислот.

Наилучшие результаты достигнуты при использовании 3 см³ смеси фтороводородной и серной кислот (2:1) при ступенчатом нагреве реакционной смеси по температурной программе разложения, указанной в табл. 1.

В этих условиях происходит разложение анализируемой пробы с образованием осадка труднорастворимых фторидов алюминия, иттрия, кальция и магния. По окончании разложения сосуда охлаждали до комнатной температуры, растворы с осадками количественно переносили в тигли из стеклоглассера 50 см³ хлороводородной кислоты (1:99) и 20 см³ деионизованной воды. Содержимое тиглей нагревали до полной отгонки паров фтороводородной кислоты и появления паров серной кислоты, так как присутствие фторид-ионов нежелательно при последующем распылении анализируемых растворов в плазму спектрометра. Для перевода труднорастворимых фторидов алюминия, иттрия, кальция и магния в растворимые хлориды в тигли после охлаждения добавляли по 2 см³ концентрированной хлороводородной кислоты и нагревали до полного растворения осадков. Растворы переносили в полипропиленовые колбы вместимостью 50 см³, доводили объем раствора до метки деионизованной водой и разбавляли в 10 раз хлороводородной кислотой (1:19). Параллельно проводили контрольные опыты для учета содержания определяемых элементов в реактивах.

Неразбавленные (исходные) растворы анализировали на содержание алюминия, железа, кальция, магния и титана, используя для градуировки спектрометра растворы, содержащие по 2,10 и 20 мкг/см³ каждого определяемого элемента в присутствии 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия. В качестве «нулевого» использовали раствор, содержащий 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия без примесных элементов. В разбавленных растворах определяли иттрий и гафний, используя для градуировки,

Таблица 1. Параметры микроволнового разложения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

Стадия	Температура разложения, °C	Время подъема температуры, мин	Время удержания температуры, мин
1	150	15	20
2	220	15	40

Таблица 2. Результаты анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ($n = 10$; $P = 0,95$)

Образец	Содержание $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.						
	Al	Ca	Fe	Hf	Mg	Ti	Y
№ 1 (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, необожженный)	$0,013 \pm 0,006$	$<0,02$	$<0,01$	$1,54 \pm 0,13$	$<0,01$	$<0,01$	$7,14 \pm 0,36$
№ 2 (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, обожженный)	$0,010 \pm 0,006$	$<0,02$	$<0,01$	$1,46 \pm 0,13$	$<0,01$	$<0,01$	$7,45 \pm 0,37$

Таблица 3. Результаты проверки правильности анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом «введено – найдено» ($n = 10$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Образец № 1 (необожженный)		Образец № 2, (обоженный)	
	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	Введено, % масс.	Найдено, % масс.
Al	0,10	$0,098 \pm 0,038$	0,50	$0,48 \pm 0,07$
	0,02	$0,021 \pm 0,015$	0,05	$0,049 \pm 0,018$
Ca	0,10	$0,099 \pm 0,030$	0,50	$0,49 \pm 0,07$
	0,01	$0,019 \pm 0,013$	0,05	$0,050 \pm 0,020$
Fe	0,10	$0,10 \pm 0,03$	0,50	$0,50 \pm 0,06$
	0,02	$0,020 \pm 0,010$	0,05	$0,048 \pm 0,017$
Hf	2,0	$1,95 \pm 0,15$	3,0	$2,97 \pm 0,18$
	3,0	$3,02 \pm 0,19$	2,0	$1,98 \pm 0,15$
Mg	0,10	$0,10 \pm 0,03$	0,50	$0,50 \pm 0,06$
	0,02	$0,018 \pm 0,010$	0,05	$0,049 \pm 0,018$
Ti	0,10	$0,099 \pm 0,030$	0,50	$0,49 \pm 0,07$
	0,02	$0,019 \pm 0,010$	0,05	$0,050 \pm 0,017$
Y	5,0	$4,97 \pm 0,52$	7,0	$6,97 \pm 0,59$
	7,0	$6,95 \pm 0,56$	5,0	$4,98 \pm 0,51$

соответственно, чистые растворы иттрия с концентрацией 10, 20 и 30 мкг/см³, гафния с концентрацией 1,5 и 10 мкг/см³ и в качестве «нулевого раствора» — хлороводородную кислоту, разбавленную в объемном отношении 1:19.

Проведенные эксперименты показали, что обработка обожженного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, смесью кислот с применением микроволнового нагрева позволяет полностью перевести анализируемую пробу в раствор. При этом существенно снизились значения поправки контрольного опыта — до тысячных долей %, что позволило достичь требуемых нижних границ определяемых содержаний микропримесей: для алюминия, железа, магния и титана — 0,01 % масс., для кальция — 0,02 % масс. Нижние границы определяемых содержаний рассчитывали по 6S-критерию, где S — стандартное отклонение поправки контрольного опыта.

На основании проведенных исследований была разработана методика атомно-эмиссионно-

го с индуктивно-связанной плазмой анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, позволяющая одновременно определять алюминий, железо, магний и титан в диапазоне содержаний 0,01 – 1,0 %, кальций — 0,02 – 1,0 %, гафний — 0,1 – 5,0 % и иттрий — 2,0 – 15 %. Диапазоны определяемых содержаний гафния и иттрия соответствуют требованиям технических условий на стабилизированный диоксид циркония. По разработанной методике были проанализированы образцы необожженного и обожженного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Правильность полученных результатов проверяли методом «введено – найдено». Результаты анализа проб с добавками представлены в табл. 3.

Значимость оценки систематической погрешности методики анализа проверяли по t -критерию согласно РМГ 61–2010 [10]. Установлено, что для всех определяемых элементов оценки математического ожидания систематической погрешности θ незначимы на фоне случайного разброса, так как $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, что свидетельствует о правильности методики анализа.

Относительное стандартное отклонение при определении микропримесей алюминия, железа, магния, титана и кальция составляет 6 – 30 % отн., гафния — 2 – 8 % отн. и иттрия — 2 – 4 % отн.

Таким образом, в результате исследований была решена задача разложения химически устойчивого диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, независимо от его модификации. Предлагаемый способ разложения обеспечивает полное переведение пробы в раствор и минимальное значение поправки контрольного опыта при определении примесных элементов. Последующий анализ раствора пробы методом АЭС-ИСП позволяет проводить одновременное определение макро- и микрокомпонентов в анализируемом материале, что существенно сокращает время проведения анализа, а также расход реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 13997.7–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси алюминия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 9 с.
2. ГОСТ 13997.5–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси железа. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 7 с.
3. ГОСТ 13997.10–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси иттрия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 6 с.
4. ГОСТ 13997.8–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси кальция. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 9 с.
5. ГОСТ 13997.9–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси магния. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 7 с.
6. ГОСТ 13997.6–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси титана. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 6 с.
7. ГОСТ 13997–68. Циркония двуокись (техническая), цирконный концентрат и огнеупоры на их основе. Методы анализа. — М.: Издательство стандартов, 1975. — 60 с.
8. **Отмахов В. И., Адамова Е. П., Кульков С. Н.** Атомно-эмиссионный анализ циркониевой нанокерамики / Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 3. С. 9 – 13.
9. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
10. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Изд-во стандартов, 2012.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST 13997.7–84. Refractory materials and products contents zirconium. Methods for the determination of aluminium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov, 2004. — 9 p. [in Russian].
2. RF State Standard GOST 13997.5–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of iron oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 7 p. [in Russian].
3. RF State Standard GOST 13997.10–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of yttrium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 6 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST 13997.8–84. Refractory containing refractory materials and products. Methods for determination of calcium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 9 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST 13997.9–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of magnesium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 7 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 13997.6–84. Refractory materials and products contents zirconium. Method for the determination of titanium dioxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 6 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST 13997–68. Zirconium dioxide (technical), zirconium concentrate and zirconium fireproof materials. Methods of analysis. — Moscow: Izd. standartov, 1975. — 60 p. [in Russian].
8. **Otmakhov V. I., Adamova E. P., Kul'kov S. N.** Atomic emission analysis of zirconium nanoceramics / Ogneupory Tekhn. Keram. 2006. N 3. P. 9 – 13 [in Russian].
9. **Bock R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — London: Blackie Group, 1979.
10. RMG 61–2010. GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Izd. standartov, 2012 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-22-26

УДК (UDC) 543.423.546.91

УНИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРА

© Ольга Евгеньевна Пухова^{1,2}, Татьяна Феликсовна Васекина¹

¹ АО «НПК «Суперметалл» им. Е. И. Рывина, Москва, Россия; e-mail: pukhova.o@yandex.ru

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия.

Статья поступила 1 декабря 2017 г.

Описана унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии, позволяющая анализировать сплавы негостированных марок, для которых отсутствуют стандартные образцы. Предложенная методика позволяет определять примеси в платинородиевых сплавах, содержащих от 0,1 до 35 % масс. родия, без использования адекватных стандартных образцов для каждого конкретного сплава. Для построения градуировочных характеристик использовали аттестованные стандартные образцы. Выбраны условия проведения анализа и аналитические линии, свободные от спектральных наложений. Оценены показатели точности разработанной методики, которые не уступают аналогичным показателям методики определения примесей в платине и сплавах ПлРд10 и ПлРд20 [1].

Ключевые слова: платинородиевые сплавы; методика; примеси; атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым возбуждением.

A UNIFIED TECHNIQUE OF DETERMINING MASS FRACTIONS OF THE IMPURITIES IN PLATINUM-RHODIUM ALLOYS BY ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (AES)

© Olga E. Pukhova^{1,2}, Tatiana F. Vasekina¹

¹ JSC "Research and Production Complex "Supermetal", Moscow, Russia; e-mail: pukhova.o@yandex.ru

² National research University "MIET", Moscow, Russia.

Submitted December 1, 2017.

A unified technique of AES determination of the impurities in platinum-rhodium alloys is presented. A distinctive feature of the technique is the possibility for analysis of the alloys of the grades not determined by GOSTs, which are widely used in industry. Almost no standard samples (their development is a long and expensive process) are available for such alloys. The technique provides determination of the impurities in platinum-rhodium alloys with rhodium contents of 0.1% – 35 % wt. without using an adequate standard sample for each particular alloy. The unified technique of AES determination of silver, gold, copper, iron, nickel, lead, palladium, antimony, tin, zinc and other in platinum-rhodium alloys (containing up to 36% of rhodium) is thus developed. Certified standard samples were used to plot the calibration curves. The accuracy indices of the developed unified technique are not inferior to those of the procedures developed earlier for platinum and platinum – rhodium alloys.

Keywords: platinum-rhodium alloys; technique; impurity; atomic-emission spectroscopy.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра широко используют для определения металлов платиновой группы [2]. Этот метод достаточно точен и позволяет быстро получить сведения о примесном составе металла или сплава без предварительной сложной пробоподготовки. В отличие от атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой дуговой вариант метода относительно

недорог и обладает аппаратурной простотой. Он основан на переводе навески образца в глобулу, ее испарении и возбуждении атомов разрядом дуги постоянного тока. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра утвержден в качестве государственного стандарта при определении примесного состава платины [3].

Платинородиевые сплавы находят широкое применение в стеклоплавильной и химической промышленности. Используемые сплавы часто являются нестандартными, их состав не аналогичен утвержденным типам стандартных образцов, что затрудняет аналитический контроль таких сплавов. Существующие на сегодняшний день комплекты стандартных образцов не охватывают полностью весь спектр анализируемых платинородиевых сплавов.

В ряде работ [4, 5] уже рассматривался вопрос разработки унифицированных методик для определения примесей в сплавах, для которых не существует адекватных стандартных образцов. Авторы работы [4] сравнивали градуировочные характеристики, полученные с использованием стандартных образцов и образцов другого состава, специально приготовленных сплавлением. Авторами работы [5] была предпринята попытка построения градуировочных характеристик с использованием разных по основному составу комплектов стандартных образцов. Эти исследования показали, что полученные результаты нельзя считать удовлетворительными для всех определяемых примесей: в первом случае это объясняется, вероятно, изменением примесного состава сплава в процессе приготовления образцов, во втором — невозможностью получения линейных градуировочных характеристик для определения некоторых примесей.

В настоящей работе исследовали влияние изменения основного состава платинородиевых сплавов на определение примесей. Цель исследования — разработка унифицированной методики, которая позволила бы определять примесные компоненты в нестандартных платинородиевых сплавах.

Образцы для исследования получали путем пропорционального смешивания аттестованных стандартных образцов и аффинированных порошков платины и родия. Для этого навески стандартных образцов и порошков аффинированных металлов взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00001 г и помещали в кратер нижнего электрода: на дно кратера — порошок металла, а сверху — навеску стандартного образца. Общая масса образца для исследования составляла 0,1 г. В качестве электродов использовали спектральные угли диаметром 6 мм, рекомендованные ГОСТ [3]. Нижний электрод имел миллиметровое углубление в торце, верхние электроды были заточены на полусферу или усеченный конус. В ходе предотжига в течение 1–2 с порошок металла и стандартный образец сплавляются и гомогенизируются в кратере электрода. Электрододержатели очищали спиртом от

поверхностных загрязнений перед анализом каждого образца.

В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр СПАС-01 [6] и дифракционный спектрограф ДФС-8 с МАЭС [7]. Источником возбуждения спектров служил генератор дуги постоянного или переменного тока с силой до 15 А.

Ширину щели 0,015 мм выбирали в соответствии с рекомендациями [3]. Время экспозиции (40–65 с) задавали с учетом спектров выгорания примесей в стандартных образцах с наибольшим содержанием каждой примеси. Оптимальное значение силы тока дуги было определено экспериментально с учетом интенсивностей выбранных аналитических линий и составляло 6–10 А. При меньших значениях силы тока не происходит полное выгорание примесей, а при больших интенсивность некоторых аналитических линий, например, Pd 340,46 нм, Mg 285,21 нм, переходит в насыщение.

Аналитические линии выбирали исходя из требований оптимальной чувствительности определения и отсутствия спектральных наложений, особенно в случае часто перекрывающихся линий основы — платины и родия. В табл. 1 представлены выбранные спектральные линии.

За результат анализа для меди и иридия принимали среднее арифметическое результатов определения по двум аналитическим линиям. Разные содержания палладия определяли по разным аналитическим линиям за счет их различной чувствительности: при содержании Pd выше 0,02 % масс. предпочтение отдается линии Pd 292,25 нм.

Для проведения исследования готовили смеси ПлРд2, ПлРд5, ПлРд7, ПлРд9, ПлРд14,

Таблица 1. Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм/длина волны линии сравнения (Pt), нм	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм/длина волны линии сравнения (Pt), нм
Ag	338,29/342,56	Mg	285,21/281,82
Al	208,22/273,84	Mn	279,48/288,81
As	234,99/240,01	Ni	303,79/310,09
Au	302,92/305,96	Pb	283,30/288,81
Bi	298,90/300,11	Pd	292,25/295,91
Ca	396,85/399,67	Pd	340,46/336,70
Cr	425,43/439,19	Ru	343,67/343,18
Cu	217,90/227,48	Ru	349,89/333,58
Cu	218,17/227,48	Sb	231,15/228,05
Fe	296,69/295,92	Si	288,16/227,48
Ir	292,48/294,47	Sn	286,33/238,68
Ir	322,08/326,84	Zn	206,20/206,75

ПлРд24, ПлРд30 и ПлРд36 с использованием ГСО состава платины 9058–2008 (комплект Пл1); СОП состава сплава ПлРд-10 (свидетельство № 707569-707573–97); ГСО состава сплава платинородиевого типа ПлРд-20 8677 – 2005 (комплект ПлРд-20); аффинированных порошков Пл (марка 99,98) и Рд (марка 99,98) с паспортами завода-изготовителя, в которых указаны содержания примесных компонентов.

Необходимые количества веществ, помещаемых в кратер электрода, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав смеси, помещаемой в кратер электрода

Смесь	Стандартный образец (СО)	Масса компонентов смеси, г		
		СО	Пл (марка 99,98)	Рд (марка 99,98)
ПлРд2	Пл	0,098	—	0,002
ПлРд5	Пл	0,095	—	0,005
ПлРд7	ПлРд10	0,07	0,03	—
ПлРд9	ПлРд10	0,09	0,01	—
ПлРд14	ПлРд10	0,0955	—	0,0045
ПлРд24	ПлРд20	0,095	—	0,005
ПлРд30	ПлРд20	0,087	—	0,013
ПлРд36	ПлРд20	0,08	—	0,02

Содержания примесных компонентов в приготовленных смесях рассчитывали с учетом метрологических характеристик стандартных образцов и аффинированных порошков платины и родия.

Диапазоны определяемых содержаний всех примесей были выбраны в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–2002, при этом для каждого диапазона было получено по 10 (L) результатов анализа, которые являлись средним арифметическим трех (n) единичных определений.

Градуировочные графики для анализа сплавов с содержанием родия от 0,1 до 5 % масс. включительно были построены с использованием ГСО Пл, для анализа сплавов, содержащих от 5 до 15 % масс., — с использованием СОП ПлРд10, а от 15 до 35 % масс. — ГСО ПлРд20.

Полученные данные показали, что массовая доля примесей в приготовленных смесях может быть определена по градуировочным характеристикам, построенным с использованием стандартных образцов. Такая закономерность наблюдалась во всем диапазоне определяемых содержаний для всех примесей, входящих в состав экспериментальных смесей. Диапазоны определяемых содержаний примесей в сплавах с различными содержаниями родия представлены в табл. 3.

Таблица 3. Диапазоны определяемых содержаний примесей (% масс.)

Определяемый элемент	Интервал содержания родия в исследуемых сплавах, % масс.		
	0,1 – 5	5 – 15	15 – 35
Ag	0,0003 – 0,0249	0,0010 – 0,0170	0,0010 – 0,0528
Al	0,0010 – 0,0316	0,0010 – 0,0310	0,0010 – 0,1000
As	0,0010 – 0,0245	—	—
Au	0,0003 – 0,0421	0,0010 – 0,0990	0,0010 – 0,0990
Bi	0,0005 – 0,0400	—	0,0010 – 0,0098
Ca	0,0009 – 0,0393	—	—
Cr	0,0005 – 0,0206	—	—
Cu	0,0005 – 0,0590	0,0010 – 0,0230	0,0010 – 0,1000
Fe	0,0005 – 0,0282	0,0020 – 0,0880	0,0067 – 0,1280
Ir	0,0010 – 0,1560	0,0010 – 0,2000	0,0020 – 0,1900
Mg	0,0005 – 0,0181	0,0010 – 0,0290	0,0010 – 0,0137
Mn	0,0005 – 0,0290	0,0005 – 0,0090	0,0010 – 0,0102
Ni	0,0005 – 0,0492	0,0010 – 0,0470	0,0010 – 0,0400
Pb	0,0005 – 0,0183	0,0010 – 0,0300	0,0010 – 0,0280
Pd	0,0010 – 0,0740	0,0030 – 0,1500	0,0010 – 0,3510
Ru	0,0030 – 0,0610	0,0040 – 0,1500	0,0040 – 0,1930
Sb	0,0006 – 0,0258	0,0010 – 0,0320	0,0010 – 0,0153
Si	0,0005 – 0,0174	0,0010 – 0,0280	0,0010 – 0,0170
Sn	0,0005 – 0,0164	0,0010 – 0,0500	0,0010 – 0,0400
Zn	0,0005 – 0,0354	0,0010 – 0,0480	0,0010 – 0,0380

Результаты определения примесей в некоторых смесях представлены в табл. 4 наряду с рассчитанными содержаниями.

Установлено, что в выбранном диапазоне содержаний родий практически не влияет на определение примесей. Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что с изменением содержания родия в образце температура плавления последнего меняется незначительно. Таким образом, сплавы, состав которых соответствует указанному диапазону, оказываются в условиях, близких к тем, при которых строятся градуировочные характеристики с использованием стандартных образцов. В этом случае также возможно нивелирование матричных эффектов, обычно связанных с процессом ввода пробы в плазму: различия между матрицами стандартного и анализируемого объектов невелики и не влияют на эффективность ввода пробы.

Полученные экспериментальные данные позволили разработать унифицированную методику определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии [10].

Для всех элементов во всем диапазоне определяемых содержаний были установлены показате-

ли качества методики (S_r , $S_{Rл}$ и $\Delta_{лм}$) согласно ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 61–2010 [8, 9] (табл. 5).

Были установлены также показатели нормативов контроля методики, представленные в табл. 6.

Показатели точности предложенной унифицированной методики не уступают аналогичным показателям методики определения примесей в платине и платинородиевых сплавах [1].

Таким образом, экспериментальным путем были установлены диапазоны содержания родия в платинородиевых сплавах, в которых содержание этого компонента практически не влияет на определение примесей. Для построения градуировочных характеристик были выбраны комплекты стандартных образцов в указанных диапазонах содержаний. Построенные градуировочные характеристики можно использовать для определения примесей в платинородиевых сплавах любого состава в рамках установленных диапазонов.

На основании полученных экспериментальных данных разработана унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спек-

Таблица 4. Результаты определения примесей в приготовленных смесях ПЛРд5, ПЛРд14 и ПЛРд30 ($L = 10$, $n = 3$, $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Смесь ПЛРд5		Смесь ПЛРд14		Смесь ПЛРд30	
	Содержание, % масс.		Содержание, % масс.		Содержание, % масс.	
	Рассчитанное	Найденное	Рассчитанное	Найденное	Рассчитанное	Найденное
Ag	0,0102 ± 0,0005	0,0107 ± 0,0013	0,0023 ± 0,0003	0,0024 ± 0,0004	0,0034 ± 0,0004	0,0030 ± 0,0005
Al	0,0039 ± 0,0001	0,0040 ± 0,0002	0,0069 ± 0,0008	0,0072 ± 0,0010	0,0122 ± 0,0009	0,0107 ± 0,0012
As	0,0232 ± 0,0013	0,0238 ± 0,0033	—	—	—	—
Au	0,0010 ± 0,0001	0,0011 ± 0,0003	0,0085 ± 0,0009	0,0093 ± 0,0011	0,0270 ± 0,0026	0,0300 ± 0,0038
Bi	0,0099 ± 0,0006	0,0105 ± 0,0011	—	—	0,0040 ± 0,0005	0,0040 ± 0,0006
Ca	0,0044 ± 0,0003	0,0040 ± 0,0004	—	—	0,0393 ± 0,0040	0,0404 ± 0,0054
Cr	0,0020 ± 0,0001	0,0021 ± 0,0002	—	—	—	—
Cu	0,0561 ± 0,0057	0,0575 ± 0,0089	0,0048 ± 0,0004	0,0049 ± 0,0006	0,0877 ± 0,0091	0,0915 ± 0,0123
Ir	0,0076 ± 0,0006	0,0074 ± 0,0009	0,0163 ± 0,0006	0,0170 ± 0,0007	0,1656 ± 0,0131	0,1543 ± 0,0176
Fe	0,0014 ± 0,0001	0,0013 ± 0,0002	0,0297 ± 0,0038	0,0307 ± 0,0047	0,1115 ± 0,0113	0,1016 ± 0,0145
Mg	0,0042 ± 0,0002	0,0041 ± 0,0003	0,0018 ± 0,0003	0,0022 ± 0,0005	0,0110 ± 0,0012	0,0094 ± 0,0015
Mn	0,0012 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0002	0,0086 ± 0,0009	0,0095 ± 0,0014	0,0113 ± 0,0011	0,0101 ± 0,0014
Ni	0,0205 ± 0,0018	0,0225 ± 0,0031	0,0052 ± 0,0006	0,0049 ± 0,0008	0,0012 ± 0,0003	0,0013 ± 0,0004
Pb	0,0012 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0002	0,0134 ± 0,0019	0,0113 ± 0,0034	0,0245 ± 0,0034	0,0218 ± 0,0042
Pd	0,0025 ± 0,0001	0,0023 ± 0,0003	0,1433 ± 0,0111	0,1535 ± 0,0162	0,3055 ± 0,0147	0,3025 ± 0,0256
Ru	0,0581 ± 0,0048	0,0585 ± 0,0068	0,0392 ± 0,0038	0,0401 ± 0,0045	0,0110 ± 0,0013	0,0111 ± 0,0024
Sb	0,00074 ± 0,00021	0,00076 ± 0,00025	0,0105 ± 0,0019	0,0101 ± 0,0022	0,0050 ± 0,0005	0,0048 ± 0,0008
Si	0,0033 ± 0,0005	0,0030 ± 0,0006	0,0106 ± 0,0019	0,0106 ± 0,0023	0,0149 ± 0,0018	0,0159 ± 0,0024
Sn	0,0261 ± 0,0011	0,0272 ± 0,0028	0,0026 ± 0,0003	0,0023 ± 0,0005	0,0349 ± 0,0026	0,0319 ± 0,0047
Zn	0,0336 ± 0,0013	0,0317 ± 0,0031	0,0172 ± 0,0019	0,0170 ± 0,0022	0,0030 ± 0,0003	0,0030 ± 0,0005

Таблица 5. Показатели точности предложенной методики

Диапазон определяемых содержания примесей, % масс.	Показатель повторяемости, $S_{г, \text{отн}}$, %	Показатель внутрилаб. прецизионности, $S_{Rл, \text{отн}}$, %	Показатель правильности $\pm \Delta_c$, %	Показатель точности $\pm \Delta_d$, %
0,0003 – 0,05	12	17	12	35
0,05 – 0,35	7	7	6	15

Примечание. Для каждого указанного диапазона приведены максимальные значения погрешности измерений.

Таблица 6. Показатели нормативов контроля предложенной методики ($P = 0,95$)

Диапазон определяемых содержания примесей, % масс.	Предел повторяемости (при $n = 3$), $r_{\text{отн}}$	Критический диапазон (при $n = 4$) $CR_{0,95}(4)_{\text{отн}}$	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{л, \text{отн}}$
0,0003 – 0,05	40	43	47
0,05 – 0,35	23	25	19

трометрии с дуговым возбуждением спектра, которая аттестована ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и успешно применяется в Испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл».

Показано, что показатели точности разработанной унифицированной методики не уступают аналогичным показателям методики определения примесей в платине и платинородиевых сплавах [1].

ЛИТЕРАТУРА

- МВИ СМ-004 – 2015. Методика измерений массовых долей примесей в платине, платинородиевых сплавах и палладии методом атомно-эмиссионной спектроскопии. — М., 2015. — 13 с.
- Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: КомКнига, 2005. — 591 с.
- ГОСТ 33728–2016. Платина. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. — М.: Стандартинформ, 2016. — 19 с.
- Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д., Петреева Е. Ю. Разработка унифицированной методики анализа платино-родиевых сплавов / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 170 – 175.
- Петреева Е. Ю., Лисиенко Д. Г., Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д. Анализ платинородиевых сплавов с использованием анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 176 – 181.
- Спектрометр эмиссионный «СПАС 01», руководство по эксплуатации. — СПб.: ООО «ИВС», 2008.
- Спектрограф ДФС-8. Инструкция к пользованию. — Л., 1968. — 256 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. — М.: Госстандарт России, 2002. — 42 с.
- РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методов количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 58 с.
- МВИ СМ-010–2017. Определение массовых долей примесей в пробах платинородиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. — М., 2015. — 12 с.
- Пухова О. Е. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Тезисы докладов

Третьего съезда аналитиков России, Москва, 8 – 13 октября 2017г. URL: <http://wssanalytchem.org/org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 310 (дата обращения 1.12.2017).

REFERENCES

- MVI SM-004–2015. The method of measurement of mass fraction of impurities in the platinum, rhodium and palladium alloys by atomic emission spectroscopy. — Moscow, 2015. — 13 p. [in Russian].
- Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. Analytical chemistry of platinum group metals. — Moscow: Komkniga, 2005. — 591 p. [in Russian].
- RF State Standard GOST 33728–2016. Platinum. Methods of atomic-emission analysis with arc excitation of spectrum. — Moscow: Standartinform, 2016. — 19 p. [in Russian].
- Kurbatova I. B., Lisienko M. D., Petreeva E. Yu. Development of the unified platinum-iridium alloys analysis method / Analitika i kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 170 – 175 [in Russian].
- Petreeva E. Yu., Lisienko D. G., Kurbatova I. B., Lisienko M. D. Analysis of the platinum-rhodium alloys using MAES analyzer / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 176 – 181 [in Russian].
- Emission spectrometer “SPAS 01”, user manual. — St. Petersburg: JSC “IVS”, 2008.
- The spectrograph DFS-8. Instruction to use. — Leningrad: 1968. — 256 p. [in Russian].
- RF State Standard GOST R ISO 5725-2–2002. Accuracy (trueness and precision) of methods and measurement results. Part 2. Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. — Moscow: Gosstandart Rossii, 2002. — 42 p. [in Russian].
- RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 58 p. [in Russian].
- MVI SM-009–2017. Determination of impurities in samples of platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy. — Moscow, 2017. — 12 p. [in Russian].
- Pukhova O. A unified method of determining a mass fraction of impurities in the platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy / Abstrs. of the Thord. Congr. of Analytcs of Russia, 8 – 13 October 2017. Moscow: URL: <http://wssanalytchem.org/org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> Moscow: GEOKHI RAN, 2017. P. 310 (accessed December 1, 2017) [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-27-33

УДК (UDC) 004.896:681.518.5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОННОЙ СЕТИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЗОН ПРОГАРА ПРИ ДИАГНОСТИКЕ ФУТЕРОВКИ КРИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

© **Виталий Александрович Емельянов, Наталия Юрьевна Емельянова**

Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Москва, Россия;
e-mail: v.yemelyanov@gmail.com; n.yemelianova@gmail.com

Статья поступила 4 августа 2017 г.

Предложен метод автоматизированной диагностики футеровки критического футерованного оборудования, использующий нейронную сеть для распознавания термограмм и классификации зон прогара. Данный метод повышает достоверность и оперативность определения зон прогара футеровки и позволяет получить их качественную оценку. Представлены информационные признаки для анализа и распознавания зон прогара на изображении термограммы, результаты использования нейронных сетей с различной конфигурацией для минимизации ошибки классификации уровней прогара и определения оптимального количества эпох обучения. Автоматизированная система технической диагностики критического футерованного оборудования, включающая разработанное программное обеспечение для анализа и распознавания термограмм, апробирована на металлургическом производстве. Проведено сравнение результатов диагностики футеровки, полученных с помощью предлагаемого метода и с использованием стандартной (базовой) системы диагностики.

Ключевые слова: автоматизированная система; диагностика; критическое футерованное оборудование; программное обеспечение; нейронная сеть.

THE USE OF A NEURAL NETWORK FOR IDENTIFICATION OF BURNOUT ZONES IN DIAGNOSTICS OF THE LINING OF CRITICAL LINED EQUIPMENT

© **Vitaliy A. Yemelyanov, Nataliya Yu. Yemelyanova**

Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia;
e-mail: v.yemelyanov@gmail.com; n.yemelianova@gmail.com

Submitted August 4, 2017.

A method of automated diagnostics of critical lined equipment is improved using a neural network to recognize the thermograms and classify the burnout zones. The proposed method provides an increase in the reliability and promptness in determination of the lining burnout zones and their qualitative assessment. The information signs used for analysis and recognition of the lining burnout zones on a thermogram image are considered. The results of using neural networks with different configurations to minimize the error of classifying the levels of the burnout and determining the optimal number of the learning epochs are presented. The developed automated system for technical diagnostics of critical lined equipment, including the software for analysis and recognition of the thermograms, was evaluated and implemented at the enterprises of metallurgical production. Comparative analysis of the results obtained using the developed automated system and traditional system of diagnostics demonstrated the advantages of the developed method.

Keywords: automation system; diagnostics; critical lined equipment; software; neural network.

В процессе промышленного производства зачастую эксплуатируются так называемые критические производственные объекты и оборудование. Последствия аварий с их участием — это, как правило, огромный материальный ущерб, а в отдельных случаях — и человеческие жертвы [1–3]. На металлургических и машиностроительных предприятиях один из видов такого оборудования — футерованное оборудование (стационарные и передвижные миксеры, чугуновозы, сталеразливочные ковши и др.). Для предотвращения аварий и достижения техногенной безопасности на предприятиях повышают контроль технического состояния футерованного оборудования, что в свою очередь требует разработки новых и совершенствования действующих технических средств диагностики и информационных технологий.

В настоящее время применяют различные автоматизированные системы мониторинга, диагностики и управления критическим оборудованием [4–6]. Обладая широким функционалом, они тем не менее не обеспечивают диагностику оборудования в режиме реального времени без вывода его из эксплуатации [5–8]. Отметим, что в современных автоматизированных системах не в полной мере реализована возможность комплексной (количественной и качественной) оценки состояния футеровки, назначение которой — защита от действия высоких ($>1000^\circ\text{C}$) температур. Следствие этого — низкий уровень объективности и качества принятия решений при эксплуатации оборудования. Кроме того, существующие системы ориентированы на конкретное производство, и их адаптация на другом предприятии требует значительных временных и финансовых затрат [9, 10].

Цель работы — разработка автоматизированной системы для повышения эффективности технической диагностики критического футерованного оборудования.

При диагностике футерованного оборудования изменение состояния его футеровки можно фиксировать при помощи теплового метода контроля или лазерных сканеров [11, 12]. При этом термограммы оборудования в двумерном пространстве представляют собой пятнообразные

изображения со спектральным распределением цветов. Иначе говоря, задача изучения состояния футеровки на основе термограммы сводится к распознаванию динамической последовательности многоцветного изображения с учетом теплофизических свойств материалов футеровки.

Существующие методы [11, 12] позволяют определять наличие зон прогара в том или ином месте футеровки, но не их характеристики (глубины и площади).

Усовершенствованный метод оценки футеровки включает следующие основные этапы:

- 1) формирование термограмм критического футерованного оборудования;
- 2) распознавание изображения термограммы для выявления зон прогара футеровки и их оценки;
- 3) создание карты поврежденных участков футеровки, с классификацией уровня прогара.

Сформированные при помощи тепловизоров изображения термограмм диагностируемого оборудования обрабатывали с использованием метода адаптивного преобразования локального контраста и фильтра Превитта [12]. Результат обработки изображения термограммы приведен на рис. 1.

Далее определяли параметры (информационные признаки), численно характеризующие зоны прогара футеровки:

- 1) центр массы фрагмента термограммы (зоны прогара), координаты которого

$$x_c = \sum_{i=1}^W x_i p_i / \sum_{i=1}^W p_i, \quad y_c = \sum_{i=1}^H y_i p_i / \sum_{i=1}^H p_i, \quad (1)$$

где x_i, y_i, p_i — координаты и вес i -й частицы фрагмента термограммы;

- 2) матрицу расстояний до границ найденного участка, значения элементов которой вычисляли относительно центра массы фрагмента термограммы (шаг — 1 градус):

$$\mathbf{MD} = \begin{pmatrix} md_0 & \dots & md_{89} \\ md_{90} & \dots & md_{179} \\ md_{180} & \dots & md_{269} \\ md_{270} & \dots & md_{359} \end{pmatrix}; \quad (2)$$

- 3) значение цвета центра масс фрагмента термограммы.

Отметим, что определяемые параметры будут иметь разные числовые значения в случае различного футерованного оборудования. Это объясняется отличиями в теплоемкости и теплопроводности материалов футеровки, а также ее толщине и количестве слоев.

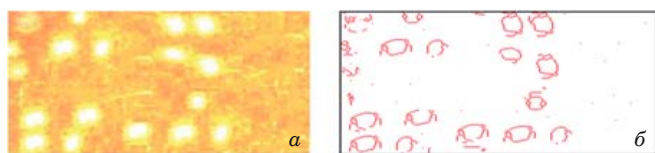


Рис. 1. Результат обработки изображения термограммы с выделением границ зон прогара футеровки методом адаптивного преобразования локального контраста (а) и с помощью фильтра Превитта (б)

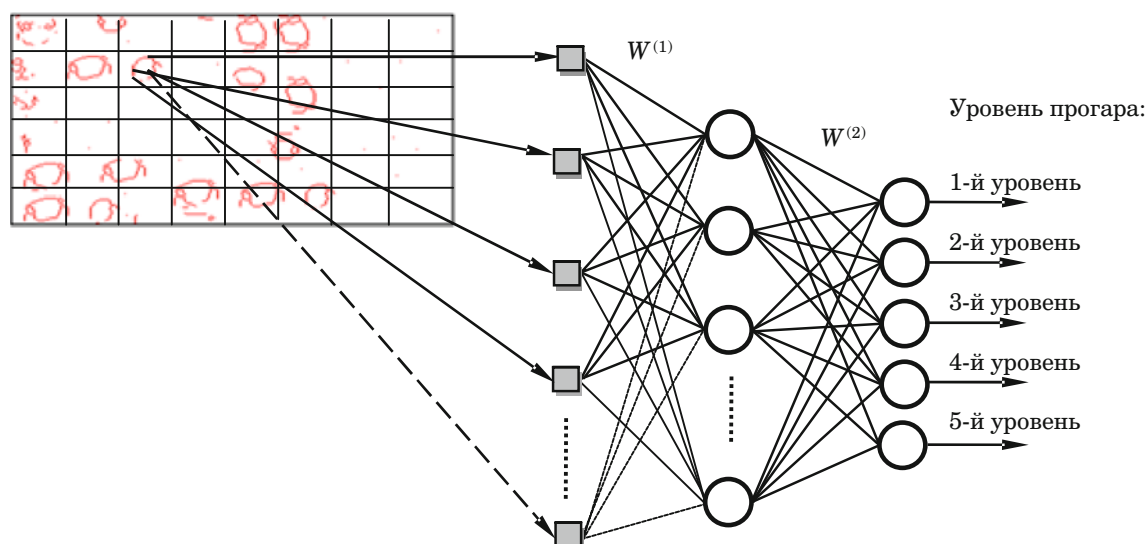


Рис. 2. Структура нейронной сети для классификации уровней прогара футеровки

Параметры зоны прогара (фрагмента термограммы) поступали на вход нейронной сети, функция которой — классификация уровней прогара участков футеровки. Для сокращения времени обучения нейронной сети входную выборку целесообразно уменьшить, поэтому на вход подавали только отдельные значения матрицы **MD**, описывающие следующие углы относительно центра фрагмента термограммы: 0, 30, 45, 60, 90, 120 и 180°.

Для классификации уровней прогара футеровки применяли многослойную нейронную сеть, что позволяло определять не только факт наличия зон прогара [12], но и оценить состояние футеровки (площадь и глубину прогара в соответствии с его уровнем) (рис. 2).

Обучение нейронной сети с определением векторов весовых коэффициентов $W^{(1)}$, $W^{(2)}$ (см. рис. 2) осуществляли по алгоритму обратного распространения ошибки [13] (с внесением организационных изменений в процесс обучения) в два этапа: на первом этапе выполняли классическое обучение нейронной сети на эталонной обучающей выборке; на втором — обучение с использованием только экспериментальных данных.

Как только ошибка при обучении на эталонных значениях достигала приемлемого уровня, начиналось обучение на экспериментальных данных. В результате ошибка распознавания уменьшалась и сеть функционировала с большей точностью.

Для первого этапа обучения использовали 480 эталонных изображений футерованного оборудования разного вида (миксеры, ковши, чугуновозы). Для второго — 620 термограмм, полученных экспериментальным путем. Чтобы нейронная сеть обучалась не запоминанию конкретных образов, а могла применять свойство обобщения, намеренно использовали термограммы изображений эталонов, искаженных шумами.

В качестве контрольной и тестовой выборок использовали по 180 изображений термограмм следующего футерованного оборудования: передвижные (ПМ350) и стационарные (МС1300) миксеры; чугуновозы 100 т; сталь-ковши 50 т.

Таблица 1. Результаты распознавания изображений термограмм критического футерованного оборудования нейронными сетями с разной структурой

Конфигурация многослойной нейронной сети (IN-HIDDEN-OUT)	Ошибка распознавания	Оптимальное количество эпох обучения	Общее количество термограмм	Количество корректно распознанных термограмм
150-50-5	0,743	440	590	545
150-70-5	1,004	630	590	537
150-30-5	0,351	280	590	562
200-50-5	0,288	650	590	577
200-70-5	0,385	590	590	566
200-30-5	0,486	600	590	549
250-50-5	0,398	660	590	563

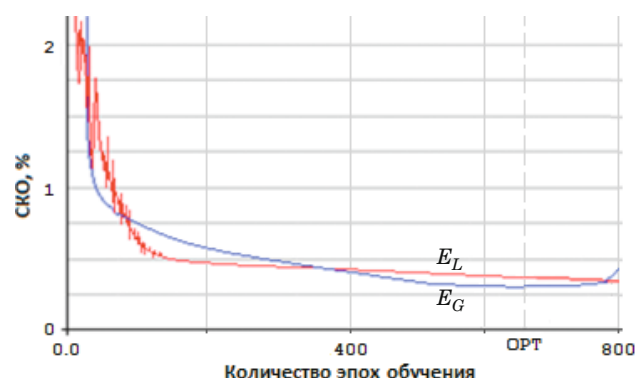


Рис. 3. Зависимости ошибок обучения E_L и распознавания E_G от количества эпох обучения (для нейронной сети с конфигурацией 200-50-5)

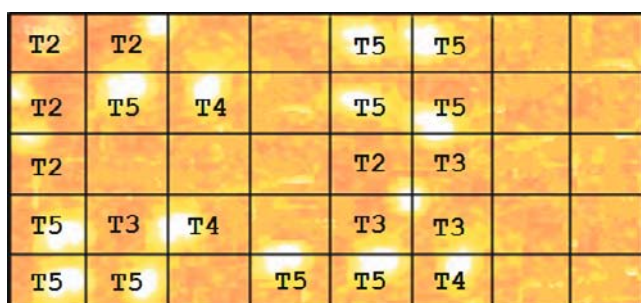


Рис. 4. Карта поврежденных участков футеровки с классификацией уровня прогара

Среднеквадратическую ошибку (СКО) при оценке качества классификации зон прогара футеровки с помощью нейронной сети рассчитывали по формуле

$$E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y(k_i))^2, \quad (3)$$

где E — ошибка классификации уровня прогара; y_i и $y(k_i)$ — значения i -х выходов нейронной сети: при распознавании термограмм и эталонного выхода.

Всего создали и обучили 16 нейронных сетей с разной структурой. Наилучшие результаты распознавания изображений термограмм критического футерованного оборудования нейронными сетями приведены в табл. 1 (IN-HIDDEN-OUT — количества входных нейронов, нейронов скрытого слоя и выходных нейронов соответственно).

Оптимальное количество эпох обучения для созданных нейронных сетей определяли на основании зависимостей ошибок обучения и распознавания от количества эпох обучения (рис. 3).

В итоге применение нейронной сети позволяло распознавать уровень прогара и тем самым оценивать состояние футеровки, так как прогар

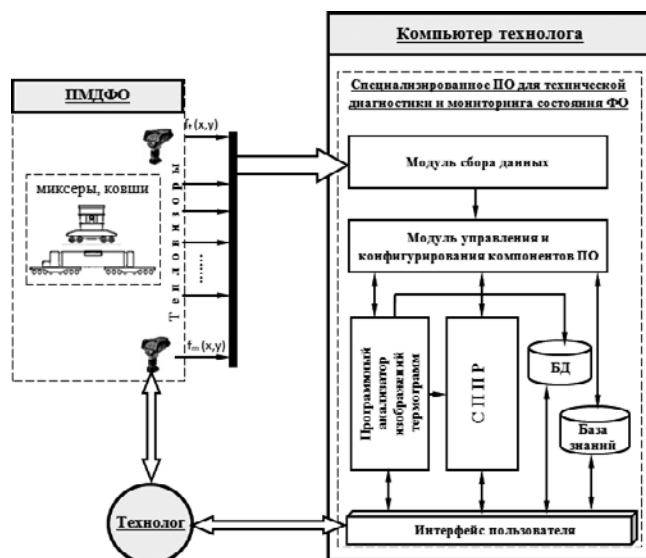


Рис. 5. Структура автоматизированной системы технической диагностики критического футерованного оборудования

характеризуется соответствующими значениями его площади и глубины.

Далее построили карты температур поврежденных участков футеровки, для чего на основе результатов обработки нейронной сетью изображения термограммы формировали матрицу, отражающую состояние участков футеровки оборудования:

$$\text{Places} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 & 0 & 5 & 5 & 0 & 0 \\ 2 & 5 & 4 & 0 & 5 & 5 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 2 & 3 & 0 & 0 \\ 5 & 3 & 4 & 0 & 3 & 3 & 0 & 0 \\ 5 & 5 & 0 & 5 & 0 & 4 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Каждый элемент матрицы — кодированное значение температурного режима участка футеровки. При этом нулевые элементы характеризуют отсутствие повреждений.

Используя матрицу состояний участков, создавали карту поврежденных участков футеровки по разработанному алгоритму. Сначала определяли участки, нуждающиеся в ремонте, после чего результат заносили в матрицу. Затем для идентифицированных участков функцией GetPixel выбирали палитру цветов на исходном изображении термограммы. Для каждого участка термограммы определяли максимальное значение цвета по используемой цветовой палитре. Далее сопоставляли цвета Color с температурным диапазоном и строили сетку с указанием температур для конкретных участков футеровки при помощи стандартных графических средств. В результате получали карту поврежденных

участков футеровки с классификацией уровня прогара (рис. 4).

Структура автоматизированной системы технической диагностики критического футерованного оборудования представлена на рис 5.

Сбор термограмм с помощью тепловизоров (в нашем случае FLIR GF 309), предназначенных для формирования изображений термограмм футерованного оборудования $f(x, y)$, осуществляется в пункте мониторинга и диагностики (ПМДФО). Компьютерное программное обеспечение (ПО) (рис. 6) включает:

анализатор изображений термограмм — программный модуль для реализации интеллектуальных методов и моделей обработки изображений термограмм;

систему поддержки принятия решений (СППР) — программу, оперирующую знаниями в процессе технической диагностики футерованного оборудования (поддерживает решения относительно выбора режима эксплуатации футерованного оборудования);

базу знаний — хранилище информации, содержащее рекомендации и/или знания, полученные в результате технической диагностики оборудования. В ней хранятся правила и полученные экспериментальным путем факты, описывающие связь температуры внешней поверхности футерованного оборудования с уровнем прогара с учетом материалов футеровок. В правилах и фактах базы знаний для идентификации зон и уровней прогара учитываются следующие параметры: геометрические размеры футерованного оборудования конкретного типа (как внешние (постоянные) размеры, так и внутренние, меняющиеся в результате выгорания); толщина и число слоев футеровки; теплофизические свой-

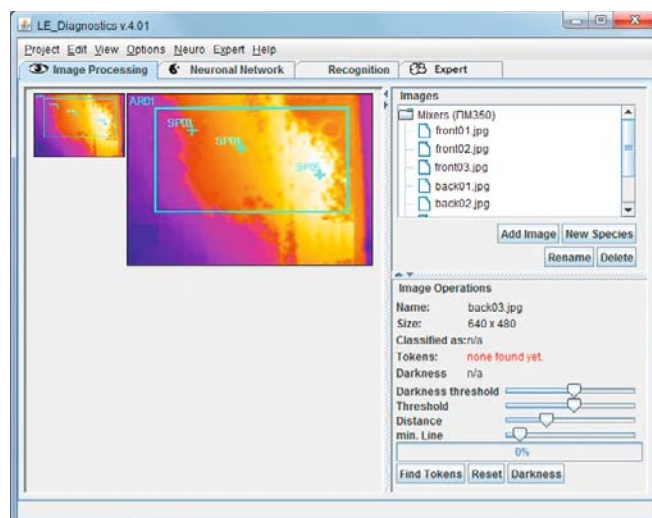


Рис. 6. Фрагмент программы распознавания термограмм разработанного ПО

ства материалов футеровки (теплоемкость, теплопроводность);

базу данных (БД) — хранилище, содержащее данные об операциях диагностики футерованного оборудования разного типа.

Функция технолога — сбор и ввод первичных данных в автоматизированную систему, после чего ПО определяет техническое состояние футеровки путем обработки изображений термограмм, а также осуществляет поддержку принятия решения о режиме эксплуатации футерованного оборудования.

Эффективность автоматизированной системы по обнаружению и оценке зон прогара проверяли на том же футерованном оборудовании: стационарном (МС-1300) и передвижном (ПМ350) миксерах, чугуновозе 100 т и сталь-ковше 50 т.

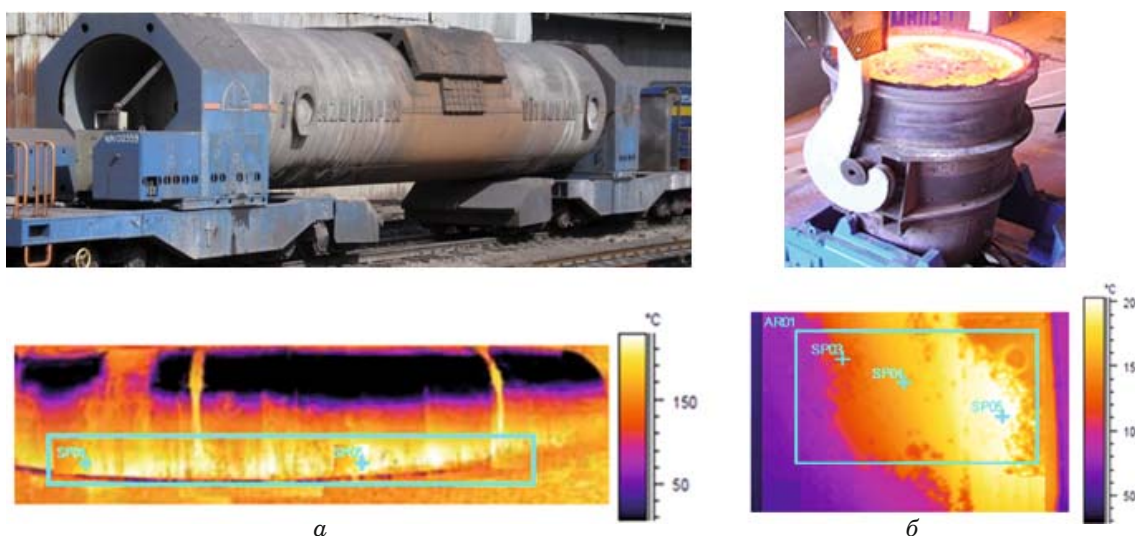


Рис. 7. Термограммы футерованного оборудования (с участками прогара футеровки): а — передвижной миксер ПМ350; б — сталь-ковш 50 т

Таблица 2. Сравнительные результаты диагностики состояния футеровки стандартной (базовой) и предлагаемой автоматизированной системами

Футерованное оборудование		Система диагностики			
		Стандартная (базовая) (определение зон прогара пирометрами)		Разработанная автоматизированная (определение зон прогара на основе анализа изображений термограмм)	
		Статистическая достоверность	Оперативность (средн. знач.), мин	Статистическая достоверность	Оперативность (средн. знач.), мин
Стационарный миксер МС-1300		0,90	62	0,93	25
Передвижные миксеры ПМ350	№ 1	0,86	70	0,96	25
	№ 2	0,88	65	0,92	30
	№ 3	0,88	73	0,96	28
	№ 9	0,87	80	0,94	33
Чугуновоз 100 т		0,85	30	0,97	15
Сталь-ковш 50 т		0,89	27	0,96	13

Примеры распознавания сформированных при помощи тепловизоров изображений термограмм приведены на рис. 7.

При экспериментальной оценке эффективности разработанной системы по диагностике критического оборудования определяли следующие показатели технического диагностирования [14]:

1) достоверность — степень соответствия результатов диагностики (контроля) действительному техническому состоянию (соответствие количества идентифицированных участков прогара футеровки по изображению термограммы числу реальных участков футеровки с прогаром, подтвержденных экспериментально). Статистическую достоверность определения зон прогара по изображению термограммы вычисляли по формуле:

$$D_{dp} = N/N_{\Sigma \text{real}}, \quad (5)$$

где N и $N_{\Sigma \text{real}}$ — количества распознанных зон прогара по изображению термограммы и реальных участков с прогаром, подтвержденных экспериментально;

2) продолжительность технической диагностики (оперативность) (оценивали время диагностики состояния футеровки в конкретной программно-аппаратной реализации автоматизированной системы).

Результаты распознавания изображений термограмм критического футерованного оборудования с определением базовых показателей эффективности диагностики представлены в табл. 2.

Видно, что эффективность диагностики автоматизированной системы в сравнении со стандартной выше (достоверность и оперативность определения зон прогара футеровки повышаются).

Таким образом, применение усовершенствованного метода автоматизированной диагностики футеровки критического футерованного оборудования за счет использования нейронной сети для распознавания термограмм повышает достоверность и оперативность определения зон прогара футеровки. Полученный эффект достигается автоматизацией процессов обработки данных и использованием методов искусственного интеллекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тубольцев Л. Г., Голубых Г. Н., Падун Н. И. Анализ риска аварий и определение возможного материального ущерба на металлургическом предприятии / Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. науч. тр. Вып. 12. — Днепропетровск, 2006. С. 407 – 420.
2. Обзор аварий и инцидентов в металлургической отрасли. On-line: <http://www.markmet.ru/tehnika-bezopasnosti-v-metallurgii/obzor-krupneishikh-avarii-v-metallurgicheskoi-otrasli>.
3. Авария на Магнитогорском меткомбинате: на рабочую площадку вылился металл из сталь-ковша. 2010. On-line: <http://www.ziwa.org/ru/Cluster.aspx?uid=2010060237Accidents&id=2A-1&rid=-1>.
4. Gerasimos R. Intelligent Industrial Systems: Modeling, Automation and Adaptive Behavior. — Industrial Systems Institute & National Technical University of Athens, 2010. — 601 p.
5. Системы контроля зон возможного прогара футеровки. НТЦ «Прибор». On-line: <http://ntc-pribor.ru/project/38-sistemy-kontrolya-zon-vozmozhnogo-progara-futеровki-stalenalivochnyh-kovshey.html>.
6. АСУТП выплавки стали комплекса конвертерного цеха. On-line: <http://www.ma.dp.ua/clients/subsection7>.
7. China iron & steel research. Institute Group Automation System. On-line: <http://www.cisri.com/english/tabid/550/language/en-US/Default.aspx>.
8. Siemens Metals Technologies. Ironmaking — Steelmaking — Rolling Mills. On-line: <http://www.industry.siemens.com/verticals/metals-industry/en/metals/pages/home.aspx>.
9. Nilles Paul E. Alternative technologies in iron and steel-making / Metallurgical and Materials Transactions. 1996. Vol. 27. Issue 4. P. 541 – 553.
10. Суков Г. С., Белобров Ю. Н., Попов Н. Н., Держинский В. А. Модернизация и комплексное оснащение современным оборудованием предприятий металлургии / Металлургия: тенденции развития. 2008. № 3. С. 4 – 7.
11. Головки В. Мониторить «здоровье» футеровки конвертеров будут лазерные сканеры / Металлург. 2011. № 34. С. 2 – 3.

12. Емельянов В. А. Метод обработки изображений теплового контроля футерованных объектов / Вестник национального горного университета. 2014. № 6(144). С. 137 – 143.
13. Haykin S. Neural Networks and Learning Machines. — Prentice Hall, 2008. — 936 p.
14. ГОСТ 20911–89. Техническая диагностика. Термины и определения. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 10 с.

REFERENCES

1. Tubol'tsev L. G., Golubykh G. N., Padun N. I. Analysis of the risk of accidents and identification of possible material damage at a metallurgical enterprise / Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy: a collection of scientific papers. Issue 12. — Dnepropetrovsk, 2006. P. 407 – 420 [in Russian].
2. Overview of accidents and incidents in the metallurgical industry. On-line: <http://www.markmet.ru/tehnika-bezopasnosti-v-metal-lurgii/obzor-krupneishikh-avarii-v-metallurgicheskoi-otrasli> [in Russian].
3. Accident at the Magnitogorsk Iron and Steel Works: metal from the steel ladle poured onto the work platform. 2010. On-line: <http://www.ziwa.org/ru/Cluster.aspx?uid=2010060237Accidents&id=2A-1&rid=-1>.
4. Gerasimos R. Intelligent Industrial Systems: Modeling, Automation and Adaptive Behavior. — Industrial Systems Institute & National Technical University of Athens, 2010. — 601 p.
5. Control systems for zones of possible lining burnout. NTC "Pripor". On-line: <http://ntc-pripor.ru/project/38-sistemy-kontrolya-zon-vozmozhnogo-progara-futirovki-stalnalivochnyh-kovshey.html>.
6. Process control system for steel smelting complex converter shop. Metallurgautomatica. On-line: <http://www.ma.dp.ua/cli-ents/subsection7>
7. China iron & steel research. Institute Group Automation System. On-line: <http://www.cisri.com/english/tabid/550/language/en-US/Default.aspx>
8. Siemens Metals Technologies. Ironmaking — Steelmaking — Rolling Mills. On-line: <http://www.industry.siemens.com/verticals/metals-industry/en/metals/pages/home.aspx>.
9. Nilles Paul E. Alternative technologies in iron and steel-making / Metallurgical and Materials Transactions. 1996. Vol. 27. Issue 4. P. 541 – 553.
10. Sukov G. S., Belobrov Yu. N., Popov N. N., Dzerzhinskii V. A. Modernization and complex equipment with modern equipment of metallurgical enterprises / Metallurg. Tend. Razvit. 2008. N 3. P. 4 – 7 [in Russian].
11. Golovko V. Monitoring the "health" of the lining of converters will be laser scanners / Metallurg. 2011. N 34. P. 2 – 3 [in Russian].
12. Emel'yanov V. A. Image processing method for thermal control of the lined objects / Vestn. Nats. Gornogo Univ. 2014. N 6(144). P. 137 – 143 [in Russian].
13. Haykin S. Neural Networks and Learning Machines. — Prentice Hall, 2008. — 936 p.
14. GOST 20911–89. Technical diagnostics Terms and definitions. — Moscow: Izd. Standartov, 1989. — 10 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-34-40

УДК (UDC) 537.525

ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ МАТЕРИАЛОВ

© **Дмитрий Вячеславович Ситанов,**
Сергей Александрович Пивоваренок

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия;
e-mail: sitanov@isuct.ru, sap@isuct.ru

Статья поступила 17 августа 2017 г.

Современные требования к качеству материалов требуют совершенствования способов контроля и разработки методов анализа состояния их поверхностей. Иметь качественные бездефектные поверхности материалов на производстве очень важно, так как многие из них используются для изготовления высокоточных приборов и устройств. Газоразрядная визуализация дефектов при атмосферном давлении заключается в получении ярких плазменных образований в непосредственной близости от поверхности объекта с дефектом на фоне слабого свечения плазмы воздуха в электромагнитных полях высокой напряженности. Представлены результаты применения плазменных технологий для анализа состояния поверхности твердых материалов. Различного рода поверхностные дефекты выявляли с использованием самостоятельного диэлектрического барьерного разряда (ДБР) при атмосферном давлении. Построенная на основе предлагаемого способа экспресс-методика позволяет быстро отбраковывать дефектные материалы или образцы перед их технологическим использованием. Разработан комплекс диагностических средств и вспомогательного оборудования для визуального обнаружения на исследуемых объектах механических дефектов и оценки качества исходного сырья. Особое внимание уделено поиску дефектов конструкционных элементов промышленных установок, контролю качества поверхностей прозрачных и непрозрачных материалов и определению степени увлажненности волокнистых структур (на примере тканых материалов).

Ключевые слова: плазма; диэлектрический барьерный разряд; дефекты; визуализация; диагностика; состояние поверхности; металл; ткань.

USING OF THE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE FOR DETECTION OF THE SURFACE DEFECTS OF MATERIALS

© **Dmitry V. Sitanov, Sergey A. Pivovarenok**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, g. Ivanovo, Russia; e-mail: sitanov@isuct.ru, sap@isuct.ru

Submitted August 17, 2017.

Modern requirements to the quality of materials entail the necessity of refining methods for their control and developing various procedures for analysis of the state of the surface with the goal of having defect-free structures for high-precision instruments and devices. Gas-discharge visualization of the defects at atmospheric pressure consists in obtaining bright plasma formations in the vicinity of the surface with a defect against the background of a weak glow of the air plasma in electromagnetic fields of high strength. The potentialities of plasma technologies regarding testing the surfaces of solid materials for various kinds of defects using a self-sustained dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure are considered. The developed rapid technique provides quick rejection of defective materials or samples prior to their technological use. A set of diagnostic tools and auxiliary equipment has been developed to visualize the mechanical defects of different origin and evaluate the quality of raw materials. A number of important issues are considered when controlling the quality of high-grade surfaces, transparent and opaque materials, including metal surfaces. The special attention is paid to the search for defects in the structural elements of industrial equipment and determination of the degree of moisture of fibrous structures, for example, woven materials.

Keywords: plasma; dielectric barrier discharge; defects; visualization; diagnostics; surface state; metal; fabric.

Газоразрядная визуализация дефектов при атмосферном давлении заключается в получении ярких плазменных образований в непосредственной близости от поверхности объекта с дефектом на фоне слабого свечения плазмы воздуха в электромагнитных полях высокой напряженности [1, 2]. Барьерный разряд в воздухе состоит из множества микроразрядов, заполняющих объем между электродами. Анализ его спектра показывает, что наибольшей интенсивностью обладают полосы второй положительной системы азота $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$, расположенные в ультрафиолетовой области, и первой отрицательной системы положительного молекулярного иона азота $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$, лежащей в синей области [3], что и определяет цвет картины визуализации дефектов.

Микроискровой разряд ввиду его сложной структуры и неоднородности свечения затрудняет процесс контроля дефектов на поверхностях образцов. Картина визуализации получается нестабильной во времени (в виде плазменных пульсаций). При минимизации расстояния между электродами, а в предельном случае — при непосредственном контакте высоковольтного электрода с образцом свечение плазмы в области дефектов будет более однородным (в виде стабильного диффузного свечения).

Обычно в спектре барьерного разряда в воздухе излучение кислорода не фиксируется в явном виде (в основном из-за его относительно малой интенсивности и высокой вероятности расходования атомарного кислорода при его взаимодействии с другими частицами) [3]. Гидроксильные радикалы образуются во вторичных реакциях. Прямое их образование за счет диссоциации паров воды невозможно, так как для осуществления такого процесса энергии УФ-излучения недостаточно, а процессы с участием электронов и (или) ионов маловероятны [4].

В некоторых случаях в разрядном промежутке в воздухе наблюдаются различные цветовые оттенки свечения: красные, желтые, лиловые [5]. Исследования показали, что цвет свечения разрядного промежутка в первую очередь обусловлен материалом электрода (свободного от диэлектрика) и наличием на его поверхности загрязнений в виде следов солей металлов (например, соли натрия дают желтые очаги разрядного свечения).

В общем случае на чистых, гладких и бездефектных поверхностях, непосредственно примыкающих к диэлектрическому барьеру одного из электродов, при минимизации расстояния до второго электрода будет наблюдаться равномерное голубое свечение плазмы, обусловленное воздухом.

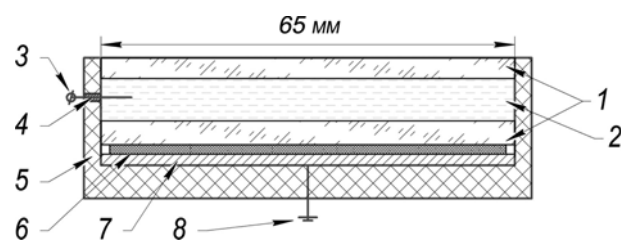


Рис. 1. Схема устройства разрядной ячейки: 1 — оптически прозрачное стекло; 2 — жидкий электрод; 3 — контакт жидкого электрода; 4 — керамический изолятор; 5 — корпус, выполненный из полиметилметакрилата; 6 — образец (монокристаллическая полупроводниковая пластина); 7 — второй электрод, выполненный из шлифованного металла; 8 — контакт второго электрода, заземляющий вывод

Цель работы — оптимизация режимов возбуждения самостоятельного диэлектрического барьерного разряда (ДБР) при атмосферном давлении для анализа состояния поверхности твердых материалов, включая исследование особенностей плазменной визуализации дефектов на поверхностях металлических изделий, конструктивных элементов промышленных установок и оценку степени увлажненности волокнистых структур (на примере тканых материалов).

Исследовали тонкие шлифованные пластины, кристаллы, металлические слитки, имеющие одну или несколько протяженных гладких поверхностей, с помощью разрядной ячейки, работающей при атмосферном давлении на воздухе и генерирующей емкостный ДБР от высоковольтного импульсного источника питания (рис. 1). В качестве диэлектрического барьера использовали пластину из молибденового стекла марки С-49 толщиной 3 мм, располагавшуюся на одном из неподвижных электродов, повторявшую его форму и выходявшую на 5 мм за его пределы. Это позволило исключить электрические дуговые пробои на заземленный электрод в случае больших размеров исследуемых образцов. Заземленный плоский электрод с диэлектрическим барьером одновременно служил столиком для образцов. На второй высоковольтный подвижный электрод подавали напряжение от источника питания, работающего в режиме обратного индуктивного выброса. Такой источник питания достаточно стабилен и не требует точной настройки колебательных контуров.

Конструкция разрядной ячейки предусматривала различные конфигурации сменных высоковольтных электродов: в виде диска, сетки из тонкой стальной проволоки или стержня, заостренного с одной стороны. Электроды в виде дисков (сетки) реализовывали планарную конфигурацию ячейки. Кроме того, сеточный электрод позволял легко наблюдать объект исследования

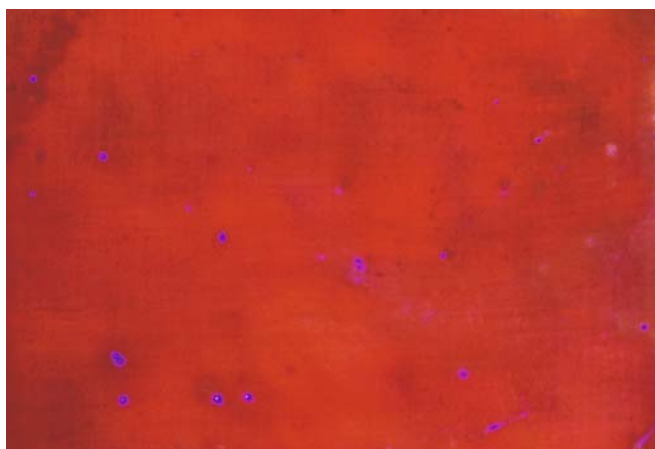


Рис. 2. Визуализация точечных дефектов в ДБР на поверхности медной пленки, нанесенной на диэлектрическое основание (напряжение на электродах разрядной системы $U = 1$ кВ, частота $f = 3$ кГц)

во время эксперимента, захватывая значительную площадь, а распределение электрического поля по зоне свечения разряда было более равномерным.

Однако большую эффективность показала система с заостренным электродом. Во-первых, из-за больших напряженностей электрических полей, сосредоточенных в окрестности электрода, что приводило к более яркому свечению плазмы воздуха вблизи дефектных структур. Во-вторых, такая конструкция обеспечивала надежный точечный контакт с объектом, минимизируя нецелевые потери мощности на процессы, протекающие в зазоре разрядного промежутка. В-третьих, в случае стержневого электрода обзор поверхности исследуемого объекта был лучше.

На рис. 2 показана визуализация точечных дефектов (проколы и инородные включения) на поверхности медной пленки, нанесенной на диэлектрическое основание. Аналогичная картина наблюдается и в случае точечных дефектов на полированных кремниевых пластинах [6].

При выявлении на поверхностях крупногабаритных деталей трещин или проколов разрядная ячейка оказалась малоэффективной или вовсе не применимой. Поэтому для исследования объектов сложной геометрической формы разработали специальный электростатический зонд (рис. 3), представляющий собой кварцевую трубку с расположенным внутри электродом. Зонд подключали к высоковольтному источнику питания. При этом разряд возникал в непосредственной близости от поверхности исследуемых образцов.

С физической точки зрения в пределах любого точечного или протяженного дефекта (прокола, скола, дефекта сварного шва, замина гладкой пленки) будет наблюдаться неравномерное рас-

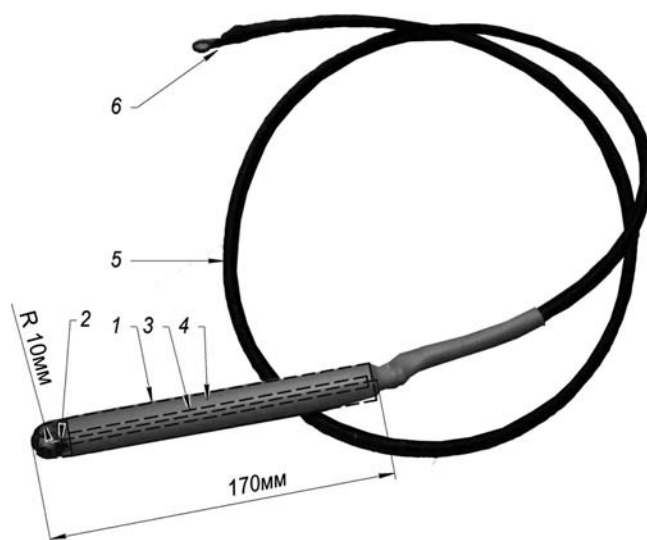


Рис. 3. Электростатический зонд: 1 — кварцевая трубка, покрытая слоем изоляции; 2 — электрод; 3 — внутренний проводник; 4 — изолятор; 5 — питающий провод; 6 — клемма для подключения к высоковольтному источнику питания

пределение электрического поля. ДБР, используемый для плазменной визуализации дефектов, имеет следующие особенности:

1) объемное свечение в пределах меньшего электрода, что позволяет путем изменения геометрии электрода детально изучать интересующую часть исследуемой поверхности;

2) более яркие на фоне равномерного голубого свечения плазмы воздуха плазменные образования, приходящиеся на участки с отличным градиентом электропроводности;

3) глубина выявляемых электрических неоднородностей зависит от частоты переменного электрического сигнала на электродах разрядной системы, подаваемого от источника электропитания.

Современные требования к качеству материалов требуют совершенствования методов их контроля и анализа состояния поверхностей. В промышленности известны и хорошо технологически освоены следующие способы дефектоскопии: магнитные; вихретоковые; радиоволновые; радиационные.

Магнитный метод основан на том, что при прохождении магнитных силовых линий по исследуемому объекту в местах дефектов возникают поля рассеяния. Если на поверхность металла нанести ферромагнитный порошок, то над местом расположения дефекта образуются скопления порошка в виде правильно ориентированного магнитного спектра.

Вихретоковый способ контроля базируется на анализе взаимодействия внешнего электромагнитного поля и электромагнитного поля вихре-

вых токов, наводимых возбуждающей катушкой в электропроводящем объекте. В качестве источника чаще всего используют индуктивную катушку (одну или несколько), называемую вихре-токовым преобразователем (ВТП). Синусоидальный (или импульсный) ток в катушках ВТП создает электромагнитное поле, которое возбуждает вихревые токи в электромагнитном объекте. Электромагнитное поле вихревых токов воздействует на катушки преобразователя, наводя в них ЭДС или меняя их полное электрическое сопротивление. Регистрируя напряжение на катушках или их сопротивление, получают информацию о свойствах объекта и положении преобразователя. Особенность вихре-токового контроля в том, что его можно проводить без контакта преобразователя и объекта. Их взаимодействие происходит на расстоянии от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Поэтому этими методами можно получать хорошие результаты даже при высоких скоростях движения объектов.

Радиоволновые методы основаны на регистрации и анализе изменения параметров, которыми обладают взаимодействующие с объектом контроля электромагнитные волны радиодиапазона (их длина составляет 0,01 – 1 м). Данные методы применяют в случае объектов, изготовленных из материалов, не ослабляющих радиоволны — диэлектриков (керамика), полупроводников, магнитоэлектриков и тонкостенных объектов из металла.

Радиационные методы основаны на регистрации взаимодействующего с объектом проникающего ионизирующего излучения и его последующем анализе. Чаще всего используют гамма- и рентгеновское излучения, позволяющие выявить большую часть дефектов (как внутренних, так и поверхностных).

Самый значимый недостаток всех методов — сложность оборудования. Предлагаемый способ с применением ДБР позволяет легко и быстро отбраковывать дефектные материалы или образцы перед их технологическим использованием. При этом надежно фиксируются самые разнообразные типы дефектов — от царапин на гладких поверхностях до проколов в диэлектрической изоляции, грубых заминов пленок и дефектов в сварных швах.

Часто в качестве изоляторов или конструктивных элементов приборов используют различные полимерные диэлектрические пленки, поставляемые в рулонах. Наиболее распространенные дефекты для них — расслоения или замины, отслеживание которых, особенно при конвейерном типе производства, — трудоемкая задача. Используя плазменную визуализацию, можно автоматизировать поиск некачественных участ-

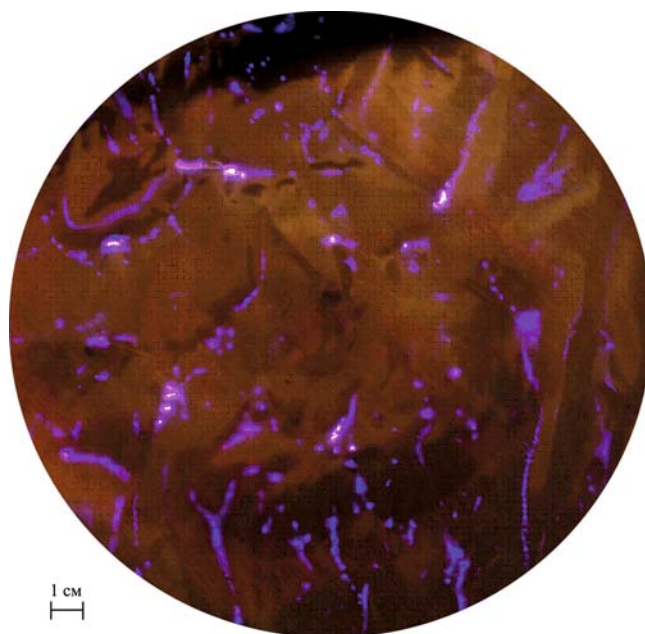


Рис. 4. Очаговое свечение дефектных областей на пленке лавсана (ПЭТФ) при их визуализации в ДБР (напряжение на электродах разрядной системы $U = 3$ кВ, частота $f = 8$ кГц)

ков пленки с последующей коррекцией технологического процесса.

Установили, что замины и расслоения будут давать в ДБР обширные очаги свечения (рис. 4), фиксируемые светочувствительными элементами. Однако при этом следует учитывать, что при обработке полимерных материалов в плазме велика вероятность их плазмохимической деструкции за счет травления поверхности химически активными частицами, образующимися в разряде (атомарный кислород, радикалы $-OH$) [7].

Как правило, травление полимеров инерционно и достигает значительных скоростей лишь спустя некоторое время, необходимое для формирования на их поверхности условий температурной нестабильности. Этого времени (порядка нескольких десятков секунд) вполне достаточно для исследования полимерного образца на наличие дефектных участков. Вместе с тем, оптимально подбирая питающее напряжение и его частоту, можно максимально снизить скорость травления полимерной пленки и обеспечить высокую яркость свечения дефектных областей.

В ходе экспериментов с полиэтилентерефталатом параметры работы источника питания варьировали, меняя частоту переменного напряжения f и его амплитудное значение U . Получили, что на частоте 50 Гц в независимости от U свечение дефектов плохо различимо, мало контрастно и практически неприемлемо для автоматизации процесса контроля дефектов с использованием фотометрической системы регистрации

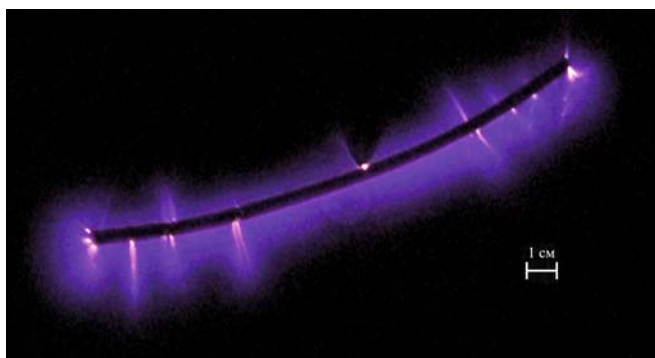


Рис. 5. Визуализация дефектов (в виде факельных свечений) медной эмалированной проволоки в ДБР (напряжение на электродах разрядной системы $U = 1$ кВ, частота $f = 3$ кГц)

сигнала. Само свечение разряда в области дефектов нестабильно во времени и проявляется в виде мерцающих точек. С повышением U ($f = 50$ Гц) наблюдали незначительное увеличение яркости свечения, но появляются «ложные сигналы» от замыкающих на поверхности диэлектрика искровых пробоев, количество которых зависело от соотношения площадей электродов.

Использование электродов соизмеримых площадей (коаксиальная система, внешнее питающее напряжение одно и то же) понижало вероятность искровых пробоев на поверхности исследуемого образца, но при этом уменьшалась яркость картины визуализации дефектов. Для увеличения яркости повышали напряжение источника питания, что в свою очередь опять приводило к искровым пробоям на поверхности пленки.

Таким образом, оптимальная величина питающего напряжения должна выбираться с учетом геометрии электродов, яркости картины визуализации и появления на поверхности образца искровых пробоев.

Оказалось, что более практично увеличивать частоту переменного напряжения, фиксируя напряжение питания на уровне, обеспечивающем приемлемую яркость свечения дефектов при минимальном количестве микропробоев на поверхности пленки полимера.

В результате проведенных исследований получили, что при частоте $f = 50$ Гц, напряжении питания $U \approx 7$ кВ и площадях электродов $S = 90$ см² картина визуализации дефектов устойчиво фиксируется лишь при затемнении относительно естественного освещения. Увеличение площади заземленного электрода, покрытого слоем диэлектрика, не меняет характер свечения образца. Повышение питающего напряжения (более 7 кВ) приводит к искровым микро-

пробоям на поверхности, а при $U > 10$ кВ наблюдаются тепловые нестабильности вплоть до разрушения поверхностного слоя полимера. С повышением частоты характер разряда меняется с искрового на диффузный, что стабилизирует картину визуализации дефектов (равномерное фоновое свечение плазмы воздуха с хорошо различимыми плазменными образованиями в области дефектов). Устойчиво фотометрически картина визуализации фиксируется при $U = 3$ кВ и $f = 8$ кГц (площадь меньшего электрода 90 см²). Дальнейшее повышение частоты не дает улучшения картины визуализации поверхностных дефектов, но усложняет конструкцию источника питания [8].

Далее исследовали различные типы эмалированной проволоки и промышленных кабелей. Методика плазменной визуализации оказалась весьма эффективной в отношении подобных образцов и может применяться в энергетике и точном машиностроении при анализе качества токоведущих проводов с изоляцией.

Нарушение изоляции провода можно рассматривать как точечный дефект, дающий в ДБР факельное свечение. На рис. 5 показаны факельные свечения на месте пробоя изоляции эмалированного медного провода.

Для минимизации фонового свечения плазмы воздуха вокруг анализируемого объекта один из электродов в виде заостренного стержня непосредственно касался исследуемого провода (нижний заземленный электрод по-прежнему был покрыт стеклянным барьером). Поскольку даже незначительные деструктивные воздействия со стороны плазмы на эмаль могут привести к ее разрушению, необходим тщательный подбор минимально возможного напряжения с учетом геометрии электродов и частоты для максимальной четкости факельных свечений в области дефектов. Для проводов марок ПЭВ-1 и ПЭВ-2 оптимальными оказались $U = 1$ кВ и $f = 3$ кГц. Для проводов с более надежной изоляцией и, соответственно, другими диэлектрическими свойствами (например, хлорвиниловая изоляция) возможно повышение напряжения до 2,5 кВ при частоте до 10 кГц.

На рис. 6 показаны характерные факельные свечения в области нарушения изоляции одножильного высоковольтного кабеля. Как и следовало ожидать, на оголенных концах (на участках с малым радиусом кривизны материала и низким удельным сопротивлением) также видны явные факельные образования, которые можно использовать для предварительной настройки оборудования. Отметим, что на производстве для поиска дефектов токоведущих конструкций можно использовать электростатический зонд (см. рис. 3).

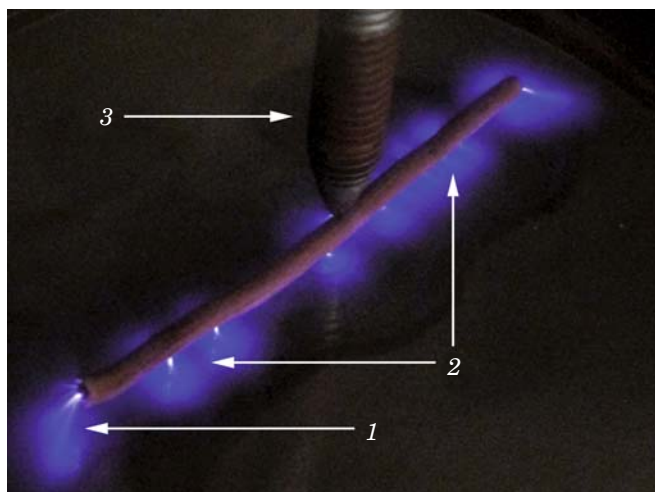


Рис. 6. ДБР вблизи высоковольтного кабеля с дефектами: 1 — факел от центральной жилы; 2 — визуализация проколов в диэлектрической изоляции; 3 — стержневой высоковольтный электрод (напряжение на электродах разрядной системы $U = 3$ кВ, частота $f = 10$ кГц)

Методику визуализации дефектов, к достоинствам которой можно отнести широкий спектр материалов исследования, относительную простоту оборудования и возможность контроля качества не только лабораторных образцов или гладких изделий правильной геометрической формы, но и узлов промышленных установок, применяли для поиска сквозных отверстий во внешней обшивке теплообменного оборудования и некачественных участков сварных швов. На рис. 7 представлена визуализация дефекта сварного шва двух стальных пластин — трещины, практически незаметной невооруженным глазом при беглом осмотре сварного соединения. Для исследования деталь заземляли, разряд от электростатического зонда в дефектную область распространялся в виде узкого плазменного снопа. Аналогичную картину наблюдали со сварными соединениями, имеющими участки пережога, поры и шлаковые включения.

Анализ образцов больших размеров и элементов промышленных установок требует повышенного напряжения, подаваемого на электроды разрядной системы, а для надежной визуализации дефектов необходимо менять частоту работы задающего генератора. В наших экспериментах максимальное напряжение составляло 15 кВ (при исследовании целостности обшивки теплообменника), что позволило захватывать область для исследования примерно в 100 см^2 при радиусе рабочей части зонда 10 мм. Сами же дефекты имели размеры от 0,1 до нескольких миллиметров.

Предлагаемый подход можно использовать для контроля качества тканых материалов или

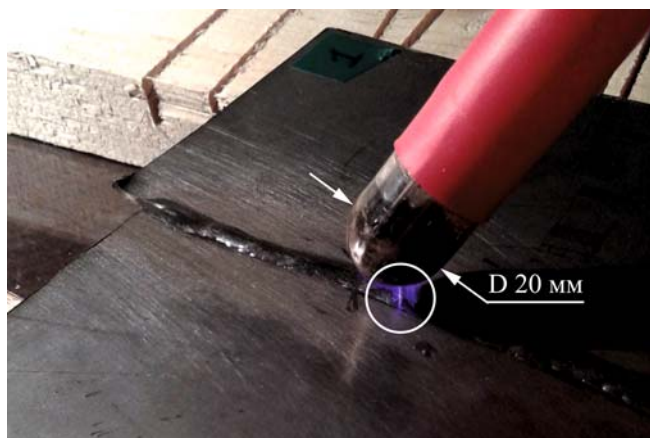


Рис. 7. Визуализация дефекта сварного шва в ДБР (напряжение на электростатическом зонде $U = 8$ кВ, частота $f = 5$ кГц)

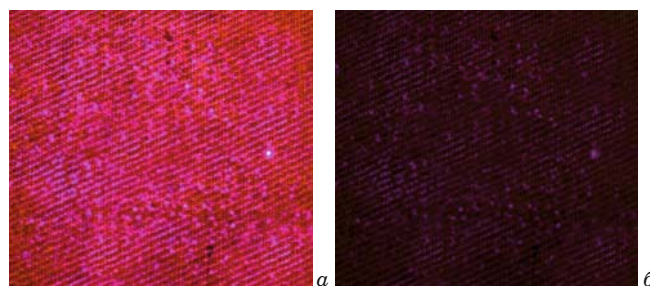


Рис. 8. Визуализация в ДБР волокон ткани образцов с естественным увлажнением (а) и пересушенного (б) (напряжение на электростатическом зонде $U = 4$ кВ, частота $f = 5$ кГц)

сырья для их изготовления (например, при определении степени естественного увлажнения).

Исследовали хлопчатобумажную ткань с диагональным плетением нитей (саржа) (образец до исследования хранился в естественных условиях и не подвергался каким-либо воздействиям). Картина свечения в ДБР показана на рис. 8. Для сравнения изучили характер свечения пересушенной ткани (образец в течение суток находился в сушильном шкафу и периодически подвергался воздействию ультрафиолетового излучения от лампы ДРШ-250, волокна ткани растрескались и почти полностью потеряли естественную влагу). Установили, что ткань с естественным уровнем увлажнения дает хорошо различимую картину свечения волокон, что можно использовать при выборе режимов работы ткацкого оборудования. Наличие равномерного свечения образца в ДБР говорит о надлежащем качестве сырья. Пересушенные, а следовательно, и более ломкие волокна дают при визуализации неравномерный фон свечения с существенно более низкой интенсивностью.

Таким образом, апробирован надежный способ визуализации механических дефектов на плоских и фасонных поверхностях различных материалов, включая конструкционные элементы промышленных установок. Показано, что основанную на предложенном способе экспресс-методику можно использовать для контроля и отбраковки образцов и материалов, применяемых в промышленности и точном машиностроении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ситанов Д. В., Анжауров А. А. Плазменная визуализация биологических активных точек на коже человека / ФизХОМ. 2016. № 2. С. 28 – 31.
2. Пат. 2579546 РФ, МПК G01N 21/21 (2006.01). Способ обнаружения механических дефектов на поверхности твердых материалов / Ситанов Д. В., Анжауров А. А.; заявитель и патентообладатель Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ). — № 2014154429/28; заявл. 30.12.2014; опубл. 10.04.2016. Бюл. № 10.
3. Корнев Я. И., Яворовский Н. А., Иванов Г. Ф. и др. Использование эмиссионных спектров для исследования характеристик барьерного разряда в водо-воздушной среде / Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 5. С. 78 – 82.
4. Пискарев И. М., Иванова И. П., Трофимова С. В. Источник излучения плазмы на основе искрового разряда на воздухе для биомедицинских исследований / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 10. С. 12 – 16.
5. Климовский И. И. Тайны умирающих листьев / Энергия: экономика, техника, экология. 1986. № 6. С. 78 – 87.
6. Ситанов Д. В., Пивоваренко С. А. Обнаружение дефектов на поверхности полупроводниковых материалов с использованием диэлектрического барьерного разряда / Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 1. С. 38 – 44.
7. Овцын А. А., Артюхов А. И., Смирнов С. А. Кинетические закономерности травления поликарбоната в плазме кислорода и воздуха / Известия вузов. Серия: химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 2. С. 52 – 56.
8. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. Изд. 3-е, перераб. и доп. — Долгопрудный: Интеллект, 2009. — 736 с.

REFERENCES

1. Sitanov D. V., Anzhaurov A. A. Plasma visualization of biological active point on human skin / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 2016. N 2. P. 28 – 31 [in Russian].
2. RF Pat. 2579546, MPK G01N 21/21 (2006.01). A method for detecting mechanical defects on the surface of solid materials / Sitanov D. V., Anzhaurov A. A.; applicant and owner Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT). — N 2014154429/28; appl. 30.12.2014; publ. 10.04.2016. Byull. N 10 [in Russian].
3. Kornev Ya. I., Yavorovskii N. A., Ivanov G. F., et al. The use of emission spectra to study the characteristics of a barrier discharge in a water-air environment / Izv. Tomsk. Politekh. Univ. 2003. V. 306. N 5. P. 78 – 82 [in Russian].
4. Piskarev I. M., Ivanova I. P., Trofimova S. V. Source of plasma radiation based on spark discharge in air for biomedical research / Mezhdunar. Zh. Prikl. Fundam. Issled. 2014. N 10. P. 12 – 16 [in Russian].
5. Klimovskii I. I. Secrets of dying leaves / Énerg. Ékon. Tekhn. Ékol. 1986. N 6. P. 78 – 87 [in Russian].
6. Sitanov D. V., Pivovarenok S. A. Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge / Mikroelektronika. 2018. V. 47. N 1. P. 38 – 44 [in Russian].
7. Ovtsyn A. A., Artyukhov A. I., Smirnov S. A. Kinetic regularities etching of polycarbonate by plasma of oxygen and air / Izv. Vuzov. Ser. Khimiya Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 2. P. 52 – 56 [in Russian].
8. Raizer Yu. P. Physics of gas discharge. 3rd Edition. — Dolgoprudnyi: Intellect, 2009. — 736 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-41-46

УДК (UDC) 538.958,620.187

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

© Александр Николаевич Бехтерев, Ирина Владимировна Рыскужина, Михаил Павлович Барышников, Юлия Юрьевна Ефимова, Антон Михайлович Рыжов

МГТУ имени Г. И. Носова, г. Магнитогорск, Россия; e-mail: alexbehterev@yandex.ru, iraxxx.ru@mail.ru

Статья поступила 9 сентября 2017 г.

Представлены результаты исследования структуры и структурных превращений в поверхностном слое образцов стеклоуглерода (СУ), подвергнутых термической обработке (интервал температур 1500 – 3000 °С) в инертной среде. Термическая обработка приводит к структурным превращениям, меняющим соотношение углерода, содержание примесей, пористость СУ. Образцы исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием IR-Infinity SHIMADZU со стандартной приставкой диффузного отражения. Выявили наличие атомов углерода в состояниях с sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацией, присутствие адсорбированных гидроксильных, карбонильных групп и атомов водорода в ароматических и алифатических углеродных структурах. Проведен анализ динамики изменения содержания этих структур с увеличением температуры термообработки. Электронно-микроскопические исследования, проведенные на приборе JEOL JSM-6490LV, показали наличие микропористости, слоистых структурных фрагментов, отличающихся от строения СУ внутри пор. Полученные данные, сопоставленные с результатами исследований образцов методом рентгеноструктурного анализа, хорошо согласуются с существующими представлениями о строении и структурных превращениях в СУ.

Ключевые слова: стеклоуглерод; ИК-Фурье спектроскопия; диффузное отражение; электронная растровая микроскопия; гибридизация атомов углерода; структура поверхности.

STUDY OF THE STRUCTURE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN GLASSY CARBON USING IR-FOURIER SPECTROSCOPY (FTIR)

© Alexander N. Bekhterev, Irina V. Ryuskugina, Mikhail P. Baryshnikov, Julia Yu. Efimova, Anton M. Ryzhov

G. I. Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia; e-mail: alexbehterev@yandex.ru, iraxxx.ru@mail.ru

Submitted September 9, 2017.

We present the results of studying the structure and structural transformations in the surface layer of glassy carbon (GC) samples after thermal treatment in a temperature range of 1500 – 3000°C in an inert atmosphere. Heat treatment leads to structural transformations that change the ratio of hybridization of carbon atoms, impurity content, and porosity. IR-Fourier spectroscopy study of the samples using IR-Infinity SHIMADZU with a standard diffuse reflection attachment revealed sp -, sp^2 -, and sp^3 -hybridized carbon atoms present in GC samples, and adsorbed hydroxyl, carbonyl groups and hydrogen atoms in aromatic and aliphatic carbon structures. Change in the content of those structures with an increase in the temperature of heat treatment of the samples is analyzed. Electron microscopy carried out on the JEOL JSM-6490LV device revealed the presence of microporosity, layered structural fragments that differ from the GC structure inside the pores. The obtained results compared with the results of X-ray diffraction analysis of the samples match the available data regarding the structure and structural transformations in GC.

Keywords: glassy carbon; FTIR spectroscopy; diffusion reflection; scanning electron microscopy; hybridization of carbon atoms; surface structure.

При создании конструкций, материалов и изделий на основе наноструктурных углеродсодержащих материалов важна диагностика структур-

ных дефектов, примесей, пор, текстуры. Ее осуществляют методами ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) и растровой электронной микроскопии

(РЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА) — прямыми, неразрушающими, взаимодополняющими способами контроля структуры и структурных превращений в конденсированных средах [1 – 3].

В ИК-спектроскопии используется менее жесткое энергетическое воздействие на объект по сравнению с ультрафиолетовым и рентгеновским излучением. При этом выбор начальных параметров (поляризация излучения, угол падения, внешняя среда) дает возможность менять глубину проникновения луча. Поэтому метод позволяет исследовать атомно-молекулярное строение объекта в приповерхностном слое и объеме, получить количественную информацию о колебательном спектре кристаллов, дефектах строения, примесях, данные об интенсивности электронно-фононного взаимодействия. Совместным использованием FTIR, РЭМ и РСА можно не только визуально исследовать структурные особенности в приповерхностном слое углеродсодержащих образцов, но и определить степень гибридизации атомов углерода при наличии карбино- (sp^-), графито- (sp^2^-) и алмазоподобных (sp^3^-) структур [4], выявить места локализации дефектов.

Изучение микроструктуры переходных форм углерода, к которым относится стеклогуглерод (СУ), фазовых превращений в конденсированном углероде при термической обработке СУ — актуальная задача физического материаловедения. Цель работы — исследование структурных особенностей и превращений в приповерхностном слое образцов СУ, подвергнутых термической обработке в инертной среде, методом FTIR, сопоставление результатов с данными, полученными методами РЭМ и РСА.

Метод ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) адаптировали для количественного анализа структуры и структурных превращений в образцах СУ при их термической обработке в интервале 1500 – 3000 °С в инертной среде. С его помощью исследовали колебательный спектр СУ, динамику структурных превращений в образцах с ростом температуры, определяли природу углеродных квазимолекулярных фрагментов, на-

личие и концентрацию примесей. В качестве исходного материала при получении образцов СУ с монотонно меняющейся структурой использовали феноло-фурфуро-формальдегидную смолу, подвергнутую карбонизации при медленном подъеме температуры до максимального значения 1300 °С.

Формируемая на стадии низкотемпературной карбонизации (1000 – 1300 °С) [2] кристаллическая структура образцов с ростом температуры обработки в Ag-среде меняется. Структурные исследования, проводимые в основном методом комбинационного рассеяния света, показывают, что начало процессов образования слоистых соединений ароматического типа в СУ относится к температурному интервалу 1000 – 1500 °С [5, 6].

Учитывая поглощательную способность образцов СУ, высокие значения показателя преломления, хрупкость, наличие пористости, спектры поглощения исследовали в режиме диффузного отражения. Образцы готовили в виде порошков, для чего их измельчали до размеров частиц менее 10 мкм (такие частицы относительно прозрачны для ИК-излучения, длина волны которого в исследуемом диапазоне составляла около 10 мкм). Измельчение не меняло микроструктуру, так как даже у образца с температурой обработки 3000 °С (СУ-3000) согласно рентгеноструктурным данным размеры областей когерентного рассеяния не превышали 0,01 мкм.

В табл. 1 приведены результаты исследований влияния измельчения образцов конденсированного поликристаллического углерода на стандартной механической шаровой мельнице без хлорида натрия и при его наличии на размеры графитоподобных фрагментов в структуре.

Видно, что диспергирование до 10 мин практически не меняет размеры микрокристаллов образца (вдоль (L_c) и перпендикулярно гексагональной c -оси (L_a)) и межплоскостное расстояние в графитоподобных кристаллитах (d_{002}). При диспергировании до 3 мин можно считать, что пробоподготовка не влияет на микроструктуру изучаемых объектов. Более длительное измельчение (до 30 мин) приводит к уменьшению сред-

Таблица 1. Параметры микрокристаллов образцов конденсированного углерода при диспергировании пробы в шаровой мельнице

Время измельчения, мин	Структурные параметры			
	$L_a, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	L_a/L_c	$d_{002}, \text{\AA}$
Исходный образец	400 ± 25	240 ± 18	1,67	3,40
3	400 ± 30	240 ± 20	1,67	3,40
10	396 ± 40	234 ± 14	1,69	3,40
10 (с NaCl)	420 ± 25	220 ± 10	1,93	3,41
30	392 ± 40	148 ± 20	2,65	3,42

нестатистических размеров графитоподобных кристаллитов преимущественно вдоль c -оси ($L_a/L_c = 2,65$) и увеличению межплоскостного расстояния в решетке графита.

Методика ДО позволяет измерять спектры поглощения сильно поглощающих порошков и пленок. Образцы СУ для спектрофотометрических исследований подготавливали в виде двух-компонентной системы, в которой одна компонента — изучаемый сильно поглощающий, слабо рассеивающий излучение порошок СУ, а вторая — прозрачный для излучения, но хорошо его рассеивающий порошок той же дисперсности. В качестве последнего применяли прозрачные в широкой ИК-области спектра соли щелочных металлов: LiF, NaCl, KBr, CaF₂.

Использование щелочно-галоидных солей в качестве твердого разбавителя позволило получить сигнал, рассеянный образцом, достаточно высокой (оптимальной для измерения) интенсивности. При малых концентрациях поглощающей компоненты диффузная структура светового поля внутри рассеивающей среды сохраняется на всем пути светового пучка в образце и эталоне сравнения. При этом оптически прозрачные соли (порошки) обеспечивают проникновение зондирующего ИК-излучения через поглощающие частицы СУ, находящиеся в диспергированной пробе. С помощью эталона сравнения (чистого порошка NaCl) исключали влияние рассеивающей компоненты на спектры ДО исследуемых проб и выделяли спектральную зависимость коэффициента поглощения объекта.

При анализе спектра поглощения вещества по его спектру ДО необходимо знать не абсолютные значения показателя поглощения (α), а его спектральный ход — форму кривой поглощения ($\alpha(\nu)$). Для исследования спектральной зависимости коэффициента поглощения использовали функцию Кубелки – Мунка [1]:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}, \quad (1)$$

где R_∞ — коэффициент диффузного отражения излучения от бесконечно толстого слоя, непрозрачного для излучения (глубинный режим); k и s — коэффициенты поглощения и рассеяния света слоем единичной толщины дисперсной системы.

Функция Кубелки – Мунка наиболее точно описывает спектральный ход коэффициента поглощения вещества в широком диапазоне значений показателя поглощения, концентраций, дисперсности веществ при условии анализа полос в прозрачной для разбавляющей компоненты области спектра. При рассмотрении диффузно от-

ражающей среды как системы плоскопараллельных пластин толщиной, равной среднему диаметру рассеивающих частиц, константы k и s для слабо рассеивающих сред можно выразить через параметры рассеивающей среды соотношениями

$$k = \frac{1 - r_0}{1 + r_0} \alpha, \quad s = \frac{2r_0}{(1 + r_0)l}, \quad (2)$$

где r_0 , α , l — коэффициент нормального отражения, показатель поглощения и средний размер частиц рассеивающей среды соответственно.

Если рассеивающая среда представляет собой смесь двух компонент с концентрациями c_1 и c_2 , то в линейном приближении для коэффициентов поглощения и рассеяния можно записать:

$$k = c_1 k_1 + c_2 k_2, \quad s = c_1 s_1 + c_2 s_2, \quad (3)$$

где k_1 , s_1 , k_2 , s_2 — коэффициенты поглощения и рассеяния исходных компонент при их единичной концентрации.

После подстановки k и s в уравнение (1) и при условии, что среда 1 — поглощающая, слабо рассеивающая (порошок СУ), а среда 2 — прозрачная, сильно рассеивающая (порошок NaCl), можно считать, что в уравнении (3) $k_1 \neq 0$, $k_2 = 0$. Учитывая, что в нашем случае $c_1 \ll c_2$ (концентрация СУ $c_1 \approx 1 - 3$, а концентрация NaCl $c_2 \approx 99 - 97\%$), имеем $s_1 \ll s_2$. Если $c = c_1/c_2$ и $c_1 \ll c_2$, пренебрегая малыми величинами, получаем формулу Кубелки – Мунка в виде:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{ck_1}{s_2}, \quad (4)$$

т.е. в дисперсной пробе функция Кубелки – Мунка определяется концентрацией и поглощением поглощающей среды (c , k_1) и светорассеивающими свойствами иммерсионной среды (s_2).

Подставляя k_1 и s_2 и пренебрегая r_{02} ввиду малости, окончательно получаем:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{1 - r_{01}}{(1 + r_{01})^2} \alpha l_2 c. \quad (5)$$

В спектрах отражения СУ и NaCl [$r_{01}(\nu)$ и $r_{02}(\nu)$] отсутствуют селективные полосы поглощения, поэтому можно ожидать линейную зависимость между функцией Кубелки – Мунка $f(R_\infty)$ и концентрацией поглощающего вещества c , а также проявления в спектре $f(R_\infty)$ селективных полос поглощения $\alpha(\nu)$ изучаемого объекта (СУ) и зависимости $f(R_\infty)$ от дисперсности иммерсионной рассеивающей системы (l).

Формула (5) получена в предположении, что частицы поглощающего вещества не агрегированы и распределены в прозрачной дисперсной

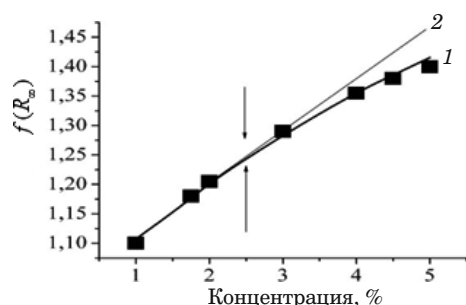


Рис. 1. Концентрационная зависимость функции Кубелки – Мунка $f(R_\infty)$ при $\lambda = 1500 \text{ см}^{-1}$ для образца СУ при температуре обработки 2700°C (1) и ее линейная экстраполяция (2)

среде пробы хаотически, излучение на каждую частицу падает и отражается перпендикулярно ее поверхности. Экспериментально полученная концентрационная зависимость коэффициента диффузного отражения и функции Кубелки – Мунка показала справедливость формулы (5) в области концентраций 1–3 % (рис. 1) и применимость ее для анализа положения и интенсивности селективных полос поглощения в спектрах ДО в зависимости от концентрации поглощающего компонента. Таким образом, при неизменных дисперсности изучаемых объектов в виде порошков (1) и концентрации поглощающего компонента (с) в спектре диффузного рассеяния можно наблюдать полосы селективного поглощения сильно поглощающего вещества ($\alpha(\nu)$) (в нашем случае — образцов СУ).

Для получения ИК-спектров поглощения использовали ИК-Фурье-спектрофотометр Shimadzu со стандартной приставкой на диффузное отражение (рис. 2).

В табл. 2 приведены зарегистрированные в ИК-Фурье спектрах идентифицированные полосы селективного поглощения, которые можно отнести к [1, 2, 6]: 1) внутриплоскостным колебаниям атомов углерода в графитоподобных фрагментах с плоскими и деформированными сетками (области $1590 - 1620$ и $1490 - 1510 \text{ см}^{-1}$); 2) проявлению алмазоподобных связей в образцах СУ (область $1350 - 1370 \text{ см}^{-1}$); 3) колебаниям атомов углерода в карбиноподобных системах (область $1000 - 1120 \text{ см}^{-1}$); 4) полосам селективного поглощения, связанным с адсорбированными атомами водорода ($1650 - 1750 \text{ см}^{-1}$), кислорода (3600 см^{-1}), гидроксильных групп, концентрация которых уменьшалась с ростом температуры обработки (область $3000 - 2850 \text{ см}^{-1}$).

Рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими исследованиями установили, что атомы углерода в образцах СУ находятся в структурно упорядоченных (sp -, sp^2 -, sp^3 -) и неупорядоченных состояниях [1–3]. К упорядоченным

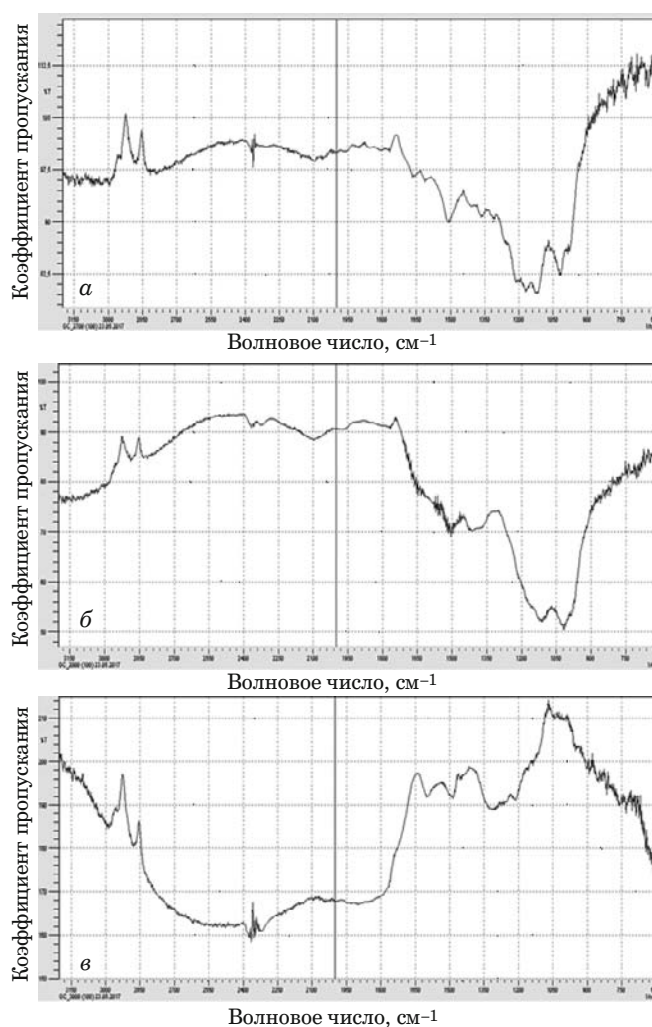


Рис. 2. ИК-Фурье спектры поглощения образцов СУ при температурах обработки 2000 (а), 2700 (б) и 3000°C (в)

структурам относятся графитоподобные фрагменты с плоскими и деформированными гексагональными плоскостями, фуллерено- и тубуленоподобные каркасные углеродные фрагменты, карбиноподобные цепочки, состоящие из атомов углерода, к неупорядоченным — кластеры, включающие атомы углерода во всех возможных видах гибридизации, в том числе с дробной степенью гибридизации [2–4].

Полученные результаты (FTIR, РЭМ, PCA) свидетельствуют, что в случае деформированных графитоподобных структур с увеличением температуры обработки интенсивность полос селективного поглощения повышается. Это можно объяснить ростом числа атомов углерода, находящихся в деформированных слоистых структурах по периферии кристалла, поскольку размеры микрокристаллов в образцах увеличиваются. Интенсивность полосы поглощения, соответствующей плоским графитоподобным структурам (sp^2 -гибридизация), с ростом температур остается практически неизменной, а в случае карбиноподоб-

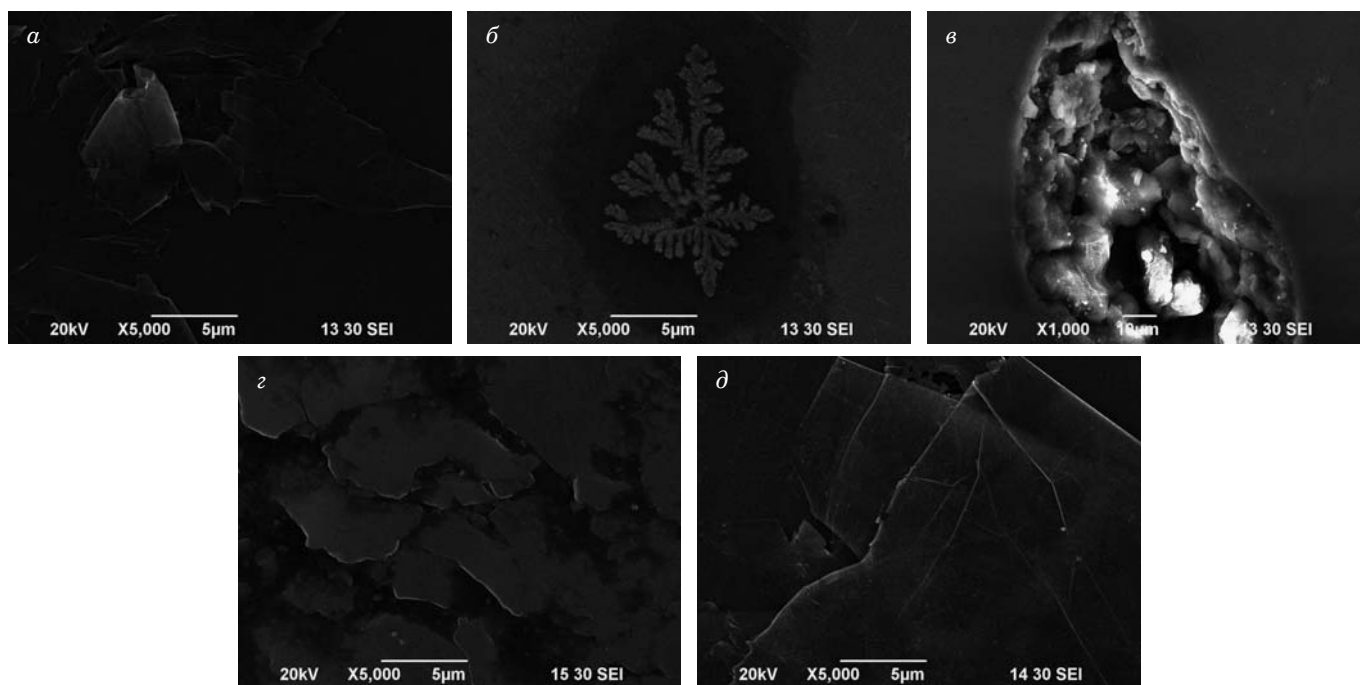


Рис. 3. Структура поверхности: *а* — плоские фрагменты структуры (разрешение — 5 мкм, $\times 5000$); *б* — фрагменты в виде «снежинок» (каркасно-цепочечная структура); *в* — структура внутри пор (разрешение — 10 мкм, $\times 1000$); *г* — слоистые структурные фрагменты (разрешение — 5 мкм, $\times 5000$); *д* — монокроматический графит (разрешение — 5 мкм, $\times 5000$)

ных структур (sp^1 -гибридизация) — понижается, что говорит об уменьшении атомов углерода в цепочечных структурах и росте углеродных сеток за счет углерода карбиновых цепочек и неупорядоченных структур.

Частоты колебаний карбонильных (C=O) и гидроксильных (—OH) связей с увеличением температуры термообработки практически не меняются, а интенсивность незначительно снижается, что свидетельствует об уменьшении в исследуе-

мых образцах концентрации кислорода и гидроксильных групп [2, 4, 5].

Для исследования структурных неоднородностей методом РЭМ использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV (напряжение — 20 кВ). На рис. 3, *а*–*в* представлена структура поверхности образцов СУ на изломе (температура обработки 1500 °C), на рис. 3, *г*, *д* — структура поверхности сколов образцов СУ и монокроматического графита (тем-

Таблица 2. Полосы селективного поглощения образцов СУ (см⁻¹)

Температура обработки, °C			Структурные образования
2000	2700	3000	
2980	2980	2980	C–H _n , ароматические
2945	2945	2945	C–H _n , алифатические
2880	2880	2880	C–H _n , алифатические
1760	1755	1765	C=O, карбонильные
1615	1610	1595	sp^2 -гибридизация
1510	1505	1490	C=C, деформированные гексагональные плоскости
1410	1400		C–H
1370	1360		sp^3 -гибридизация
1305	1310	1270	D-мода, дефекты
1210	1210	1220	C–H
1160	1160		Не идентифицированы
1120	1125	1125	sp -гибридизация
1015	1010	1005	sp -гибридизация

пература обработки 3000 °С). Во всех случаях наблюдали поры (10 – 100 мкм), плоские сеточные структуры, концентрация которых возрастала с ростом температуры. Внутри пор прослеживались сферолитовые фрагменты размерами 1 – 5 мкм.

Выявленные структуры симметричной формы в виде «снежинок» (см. рис. 3, б) могут состоять из атомов углерода, включенных в фуллерено-тубуленовые и карбиноподобные фрагменты. Подобные образования в других образцах СУ отсутствуют, что может свидетельствовать об их термической нестабильности и распаде (при температурах более 1500 °С).

Таким образом, проведенные исследования поверхности и сколов образцов СУ с различной структурной упорядоченностью методом ИК-Фурье спектроскопии со стандартной приставкой диффузного отражения выявили наличие у изучаемых объектов атомов углерода с различной гибридизацией электронных состояний, каркасных углеродных структур, карбонильных и гидроксильных групп, атомов водорода в ароматических и алифатических фрагментах. При повышении температуры термообработки с 1500 до 3000 °С концентрация примесей в образцах незначительно уменьшалась. Полученные результаты сопоставили с данными рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. Установили, что с повышением температуры обработки области когерентного рассеяния, соответствующие графитоподобной компоненте, растут за счет каркасных и карбиноподобных уг-

леродных структур и атомов углерода в составе неупорядоченной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бехтерев А. Н.** Фононная структура конденсированного углерода и наноуглерода. — Магнитогорск: Магнитогорский гос. техн. университет им. Г. И. Носова, 2016. — 221 с.
2. **Setton R., Bernier P., Lefrant S.** Carbon Molecules and Materials. — London – New York: Taylor & Francis, 2002. — 489 p.
3. **Barnard A. S.** Theory and modeling of nanocarbon phase stability / Diamond and Related Materials. 2006. Vol. 15. Issue 2 – 3. P. 285 – 291.
4. **Беленков Е. А., Грешняков В. А.** Классификация структурных разновидностей углерода / ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 8. С. 1640 – 1650.
5. **Ferrari A., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2477 – 2512.
6. **Бехтерев А. Н., Золотарев В. М.** Исследование колебательных состояний в низкоразмерном нанокристаллическом углеороде с изменяющейся структурой / Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2006. Вып. 34. С. 91 – 96.

REFERENCES

1. **Bekhterev A. N.** Phonon structure of condensed carbon and nanocarbon. — Magnitogorsk: G. I. Nosov Magnitogorsk State Technical University, 2016. — 221 p. [in Russian].
2. **Setton R., Bernier P., Lefrant S.** Carbon Molecules and Materials. — London – New York: Taylor & Francis, 2002. — 489 p.
3. **Barnard A. S.** Theory and modeling of nanocarbon phase stability / Diamond and Related Materials. 2006. Vol. 15. Issue 2 – 3. P. 285 – 291.
4. **Belenkov E. A., Greshnyakov V. A.** Classification of structural varieties of carbon / FTT. 2013. Vol. 55. Issue 8. P. 1640 – 1650 [in Russian].
5. **Ferrari A., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2477 – 2512.
6. **Bekhterev A. N., Zolotarev V. M.** Investigation of vibrational states in a low-dimensional nanocrystalline carbon with a variable structure / Nauch.-Tekh. Vestnik SPbGU ITMO. 2006. Issue 34. P. 91 – 96 [in Russian].

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

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-47-59

УДК (UDC) 620.171.3:629.10.061

**КОМПЛЕКСНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ
ДЛЯ РАСЧЕТОВ ПРОЧНОСТИ МАГИСТРАЛЬНОГО
ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ¹**

© **Юрий Викторович Лисин, Николай Андреевич Махутов,
Дмитрий Александрович Неганов, Евгений Павлович Студенов,
Сергей Валериевич Скородумов**

ООО «НИИ Транснефть», Центр стали и сварки, прочностных расчетов ООО «НИИ Транснефть», Москва, Россия;
e-mail: GalchinskayaLV@niitnn.transneft.ru

Статья поступила 24 января 2018 г.

Рассмотрены состояние, проблемы и перспективы развития стандартных, унифицированных и специальных лабораторных, стендовых и натурных испытаний для обоснования комплексных характеристик прочности, долговечности, живучести, хладостойкости, надежности и безопасности несущих элементов трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. Эти испытания увязаны со стадиями жизненного цикла трубопроводов и основными и поверочными методами расчетно-экспериментального определения критериальных характеристик трубных сталей, труб и магистральных трубопроводов с учетом отечественного и зарубежного опытов. При стандартных испытаниях на статическое растяжение экспериментально получаемые базовые механические характеристики (пределы текучести и прочности, модули упругости) входят в основные расчеты статической прочности вновь проектируемых и функционирующих трубопроводов. Стандартные испытания на твердость и ударную вязкость используют для контроля качества трубных сталей. Для поверочных оценок статической прочности из результатов стандартных испытаний на растяжение получают дополнительную расчетную информацию по оценкам пластичности и степени упрочнения сталей при упругопластическом деформировании. Унифицированные лабораторные испытания предназначены для уточненного определения прочности трубопроводов с учетом эффектов объемности напряженного состояния, абсолютных размеров сечений трубопроводов, скорости деформирования, анизотропии, хладостойкости, коррозии и наличия сварных соединений. Особое место в лабораторных и стендовых испытаниях занимает оценка трещиностойкости трубных сталей и труб по критериям линейной и нелинейной механики разрушения с учетом технологических и эксплуатационных дефектов. Отмечен опыт проведения указанных испытаний, накопленный в российской системе магистрального транспорта нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: трубопроводный транспорт; механические испытания; прочность; пластичность; устойчивость; живучесть; долговечность; хладостойкость; трещиностойкость; деформирование; разрушение; трубная сталь, несущие элементы.

**INTEGRAL MECHANICAL TESTS IN THE STRENGTH CALCULATIONS
OF THE MAIN PIPELINE FOR TRANSPORTATION OF OIL AND OIL PRODUCTS**

© **Yuriy V. Lisin, Nikolay A. Makhutov, Dmitriy A. Neganov,
Evgeniy P. Studenov, Sergey V. Skorodumov**

The Pipeline Transport Institute (PTI, LLC), 47a, Sevastopolskiy prospect, Moscow, 117186, Russia;
e-mail: GalchinskayaLV@niitnn.transneft.ru

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-58-48008_ИНД_ОМИ.

Submitted January 24, 2018.

Problematic issues of the current state and prospects of development of the standard, unified and special laboratory, bench and full-scale tests are considered to substantiate complex characteristics of the durability, survivability, cold resistance, reliability and safety of the elements of pipeline transport of oil and oil products are considered. These tests are linked to the stages of the pipeline life and improvement of the basic and verification methods of calculation and experimental determination of the critical characteristics of the pipe steels, pipes and main pipelines with allowance for domestic and foreign experience. In the field of standard tests for static stretching, the experimentally obtained characteristics of the basic mechanical properties (yield strength and strength, elastic moduli) are included in the basic calculations of the static strength of newly designed and functioning pipelines. Standard tests for hardness and toughness are used to control the quality of pipe steels. The results of standard tensile tests are used to provide additional computational information regarding the estimates of ductility and degree of steel hardening upon elastoplastic deformation to get reliable verification estimates of the static strength. Unified laboratory tests are intended to refine determination of the pipeline strength taking into account the effects of 3D character of the stress state, absolute sizes of the pipeline cross section, deformation rate, anisotropy, cold resistance, corrosion and existence of welded connections. Assessment of the crack resistance of the pipe steel and pipes by criteria of linear and nonlinear fracture mechanics with allowance for technological and operational defects takes a special place in laboratory and bench tests. An emphasis is made on the domestic experience gained in the Russian system of testing the main pipelines for transportation of oil and oil products.

Keywords: pipeline transport; mechanical tests; tensile strength; ductility; stability; durability; cold resistance; crack resistance; deformation; fracture; pipe steel; supporting members

Актуальность проблем механических испытаний

В жизнеобеспечении человека, общества, государства и мирового сообщества всегда важное место занимал трубопроводный транспорт (ТТ) жидкостей, газов и многофазных сред, начиная с водопроводов древних времен и заканчивая трубопроводным транспортом высоких и сверхвысоких параметров в энергетике (тепловой, гидравлической, атомной), ракетно-космической технике (жидкостные ракетные двигатели, инфраструктура космодромов). Со второй половины XX в. и до настоящего времени трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов является важнейшей составной частью магистрального трубопроводного транспорта (МТТ) жидких и газообразных углеводородов от места их добычи до конечных потребителей — нефтегазохимических предприятий, промышленных и гражданских комплексов по производству и использованию тепла и электроэнергии.

Современный магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов (МТТ ННП) нашей страны включает в себя следующие основные виды несущих элементов [1–3]:

линейную часть общей протяженностью 78 тыс. км с диаметрами трубопроводов от 159 до 1220 мм и толщиной стенки от 5 до 40 мм;

систему из более чем 850 стальных хранилищ (горизонтальных и вертикальных резервуаров) общей емкостью более 24 млн м³ [3];

систему из более чем 500 насосных перекачивающих станций с рабочими давлениями до 1000 МПа;

систему арматур трубопроводов общим количеством около 38 000 единиц (задвижки, камеры пуска — приема для снарядов внутритрубной очистки и диагностики).

Общий грузооборот нефти и нефтепродуктов в МТТ достигает более 1200 млрд т · км/год.

Для МТТ ННП использовали три группы сталей:

углеродистые нелегированные стали (тип I) с пределом прочности 450 – 500 МПа;

малоуглеродистые низколегированные стали (тип II) с пределом прочности 500 – 600 МПа;

низколегированные термоупрочненные стали (тип III) с пределом прочности 600 – 800 МПа.

Методы расчетов и лабораторных испытаний

Стандартные испытания и основные расчеты на статическую прочность. В течение более 80 лет шло непрерывное совершенствование методов расчетов и механических испытаний конструкционных сталей.

Таблица 1. Группы механических испытаний трубных сталей и труб

№ п/п	По назначению	По уровню нормирования
1	Лабораторные на образцах (ЛО)	Стандартные — по принятым стандартам (СИС)
2	Стендовые на моделях (СМ)	Унифицированные — по руководящим документам (УРД)
3	Натурные на трубах (НТ)	Специальные — по методическим указаниям (СМУ)

Методы механических испытаний по их целевому назначению и уровню нормирования можно разделить на группы (табл. 1).

Полученные в результате испытаний характеристики механических свойств используют в двух основных видах расчетов труб и трубопроводов (табл. 2).

При развитии методов механических испытаний, основных и поверочных расчетов существенное внимание уделяли (табл. 3) анализу предельных состояний, а также связанных с ними групп испытаний (см. табл. 1) и видов расчетов (см. табл. 2).

Ниже основное внимание уделено стандартным испытаниям (СИС) с определением расчетных характеристик механических свойств при проведении детерминированных основных (ОР) и поверочных (ПР) расчетов на статическую прочность. Эти расчеты направлены на недопущение однократного статического разрушения (СР) трубопроводов, являющегося первым предельным состоянием по отечественным и зарубежным нормам прочности. К этому предельному состоянию в последующем были добавлены другие расчетные предельные состояния (см. табл. 3): расчеты на устойчивость (РУ), пластичность (РП), циклическую прочность (РЦП), живучесть (РЖ), хладостойкость (РХ), коррозионную стойкость (РК), надежность (РН), безопасность (РБ).

В соответствующие временные этапы (1 – 6) происходило совершенствование методов расчетов несущих элементов ТТ, МТТ и МТТ ННП

[1 – 3]: более устойчивыми были основные аналитические расчеты прочности, в соответствии с которыми номинальные аналитические (по формулам сопротивления материалов и теории оболочек) кольцевые эксплуатационные напряжения σ_n^a не должны были превышать допустимых $[\sigma]$, устанавливаемых по опасным напряжениям $\sigma_{оп}$ из результатов стандартных испытаний лабораторных образцов из конструкционных материалов и запасам прочности n_σ :

$$\sigma_n^a = F_n [p, D, \delta] \leq \frac{\sigma_{оп}}{n_\sigma} = [\sigma], \quad (1)$$

где p — давление (внутреннее или наружное); F_n — функционал рабочих параметров; D, δ — диаметр и толщина стенки трубы.

До середины XX века за опасные ($\sigma_{оп}$) принимали напряжения на пределе прочности материала трубы σ_b , позволявшие исключить ее статическое разрушение. Запас n_σ по пределу прочности составлял тогда 2,6 – 3,2. Расчеты на прочность дополняли расчетами на потерю продольной устойчивости (по формуле Эйлера) под действием продольной силы N_n :

$$\sigma_y^a = \{F_y N_n, E, l, J_{\min}\} \leq \frac{\sigma_k}{n_y} = [\sigma]_y, \quad (2)$$

где E — модуль продольной упругости, определяемый при стандартных испытаниях лабораторных образцов; l — приведенная длина, зависящая от формы заземления трубы в грунте или между опорами; $J_{\min}$ — минимальный момент инерции сечения трубы; σ_k — критические на-

Таблица 2. Вид и цели расчетов

№ п/п	Вид расчета	Цель расчета
1	Основной (ОР)	Выбор основных размеров труб и трубных сталей по установленным расчетным схемам и расчетным случаям
2	Поверочный (ПР)	Проверка обоснованности выбора с учетом конструкционных, технологических и эксплуатационных факторов

Таблица 3. Этапы развития методов расчетов, испытаний и расчетных предельных состояний

Этапы	Годы	Методы расчетов	Расчетные предельные состояния	Методы испытаний
1	1940 – 1950	Основные (аналитические) ОР	СР	(СИС, ЛО)
2	1950 – 1970	Основные (аналитические) ОР	СР, РУ	(СИС, ЛО)
3	1970 – 1990	Основные (аналитические) ОР Поверочные (аналитические) ПР	СР, РУ, РП	(СИС, ЛО), (СМ, УРД)
4	1990 – 2010	Основные (аналитические) ОР Поверочные (аналитические, числовые) ПР	СР, РУ, РП, РЦП, КР	(СИС, ЛО), (СМ, УРД)
5	2010 – 2020	Основные (аналитические) ОР Поверочные (аналитические, числовые) ПР	СР, РУ, РП, РЦП, РЖ, РН	(СИС, ЛО), (СМ, УРД), (НТ, СМУ)
6	2020 – 2030	Основные (аналитические, числовые) ОР Поверочные (аналитические, числовые) ПР	СР, РУ, РП, РЦП, РЖ, РН, РБ	(СИС, ЛО), (СМ, УРД), (НТ, СМУ)

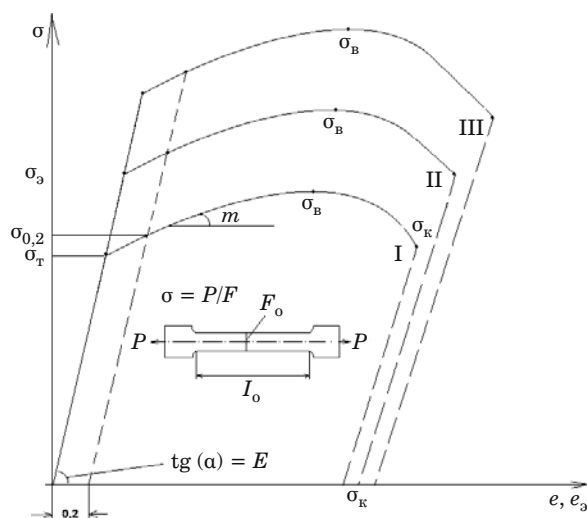


Рис. 1. Типы диаграмм статического растяжения стандартных образцов с рабочей длиной l_0 и сечением F_0

пряжения при потере устойчивости; n_y — запас на устойчивость.

По мере совершенствования трубных сталей типов I – III (повышение степени легирования, введение термообработок) происходило непрерывное повышение стандартных характеристик механических свойств: пределов прочности σ_B ; пределов текучести σ_T (физический предел текучести) и $\sigma_{0,2}$ (условный предел текучести). Для этого в координатах условных напряжений $\sigma = P/F_0$ и условных деформаций $e = \Delta l/l_0$ строили диаграммы растяжения (рис. 1). При этом соотношение σ_T/σ_B , как правило, повышалось (от 0,45 до 0,9), а упрочнение стали в упругопластической области снижалось. Для исключения образования недопустимых пластических деформаций в трубах в качестве опасного напряжения $\sigma_{оп}$ в выражение (1) вводили предел текучести σ_T (или $\sigma_{0,2}$). Тогда обобщенное условие недопустимости статического разрушения или возникновения пластических деформаций принимало форму

$$\sigma_n^3 \leq [\sigma] = \min \left\{ \frac{\sigma_B}{n_B}, \frac{\sigma_T}{n_T} \right\}, \quad (3)$$

где n_B , n_T — запасы по пределам прочности и текучести соответственно.

При этом для сталей типа I расчет проводили преимущественно с запасом n_T , а для сталей типа III — с запасом n_B . До настоящего времени эти запасы постепенно снижались, оказываясь в пределах $n_T = 1,2 - 1,5$ и $n_B = 1,8 - 2,5$.

Основные расчеты по выражениям (1) – (3) позволили:

обоснованно назначать размеры труб D , δ , l при заданных p , N_{Π} (основная прямая задача);

выбирать материал (σ_T , σ_B) при заданных p , D , δ , l (основная прямая задача);

проверять прочность при заданных p , δ , D , l , σ_T , σ_B (обратная поверочная задача).

В этих расчетах базовыми характеристиками механических свойств, определяемых стандартными испытаниями (СИС) лабораторных образцов (ЛО), были и остаются (см. рис. 1) E , σ_T , σ_B [1 – 10]. Вместе с тем реальные условия функционирования, повреждений и разрушений МТТ и МТТ ННП в явном виде не были отражены в расчетах по выражениям (1) – (3). В связи с этим в 40 – 50-х годах XX в. И. А. Одингом [4] и Н. С. Стрелецким [5] предложены два направления совершенствования методов расчетов:

определение и назначение запасов n_0 в (1) через введение системы поправочных коэффициентов $n_1 \dots n_n$ к исходному запасу n_{00} :

$$n_0 = n_{00}(n_1, n_2, \dots, n_n); \quad (4)$$

переход к расчету по предельным состояниям с учетом основных конструкционных, технологических и эксплуатационных факторов

$$n_0 = k_n k_1 / m, \quad (5)$$

где m , k_n и k_1 — коэффициенты, учитывающие условия работы, надежность по назначению и материалу соответственно.

Выражения (4), (5) базировались [1 – 3, 6 – 10] на тех же стандартных характеристиках механических свойств, что и (1) – (3).

При решении обратных поверочных задач с определением допустимого расчетного давления необходимо определение фактических механических свойств на заданной стадии эксплуатации. В этом случае широко используются корреляционные связи между стандартными характеристиками прочности (σ_B , σ_T) и стандартными характеристиками твердости по Бринеллю (HB) и Роквеллу (HR):

$$\{\sigma_B, \sigma_T\} = F_n \{HB, HR\}. \quad (6)$$

В зарубежных нормах (США [6], ЕС [7] и др.) основные расчеты прочности выполняются по (1) – (3) по характеристикам σ_B и σ_T с переменными допусками на пластическую деформацию (0,2; 0,5; 1,0 %), а также с уточнением и категорированием номинальных расчетных напряжений σ_n^3 .

Унифицированные испытания и уточненные поверочные расчеты на статическую прочность. Одним из важнейших факторов, влияющих на статическую прочность МТТ ННП, является многоосность нагружения трубопроводов (рис. 2). В общем случае в уточненных расчетах по номинальным напряжениям σ_n^3 и σ_y^3 в выражениях (1) – (3) в опасном сечении X и в наиболее нагруженной точке A трубы действуют: давление $p(x)$; продольные силы $N_{\Pi}(x)$; изгибающие

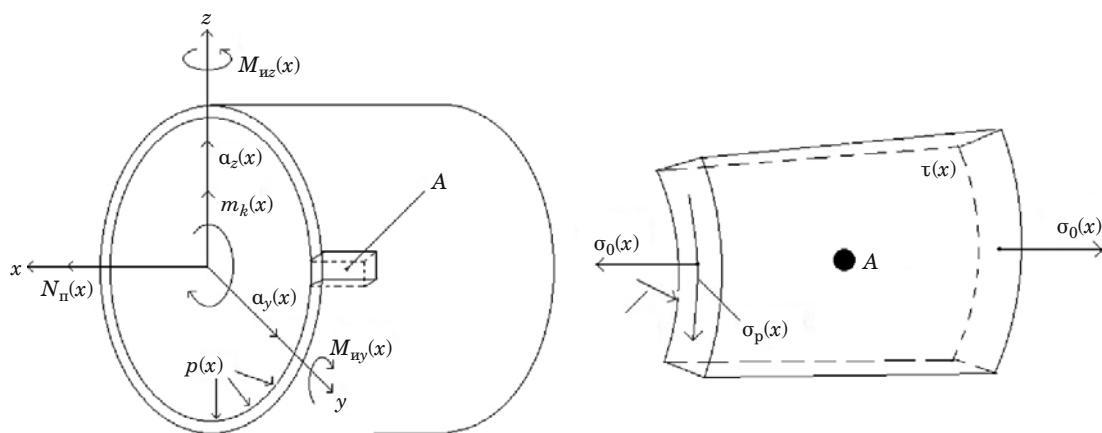


Рис. 2. Схема нагружения трубопровода

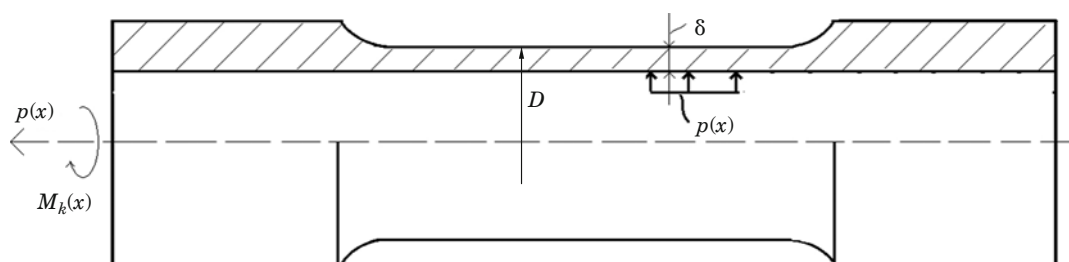


Рис. 3. Схема унифицированных статических испытаний трубчатых образцов при комбинированном нагружении

моменты $M_{ny}(x)$, $M_{nz}(x)$; крутящий момент $M_k(x)$; перерезывающие силы $Q_y(x)$, $Q_z(x)$. В точке A они создают следующие компоненты напряжений: кольцевые $\sigma_k(x)$; осевые продольные $\sigma_0(x)$; радиальные $\sigma_r(x)$; касательные $\tau(x)$.

На основе аналитических и численных методов теорий упругости, пластичности и прочности (I – IV теории) по этим напряжениям могут быть вычислены три компоненты главных напряжений — $\sigma_1(x)$, $\sigma_2(x)$, $\sigma_3(x)$, а по ним — эквивалентные напряжения $\sigma_3(x)$, вводимые в выражения (1) – (3):

$$\sigma_3(x) = F_3\{\sigma_1(x), \sigma_2(x), \sigma_3(x)\} = \sigma_n^3. \quad (7)$$

Для обоснования применимости (7) в уточненных расчетах статической прочности проводят унифицированные лабораторные испытания тонкостенных трубчатых образцов (диаметрами $D = 30 - 50$ мм и толщиной стенки $\delta = 0,5 - 2$ мм) при их нагружении различными сочетаниями давлений $p(x)$, осевых сил $P(x) = N_n(x)$ и моментов $M_k(x)$ (рис. 3). По результатам испытаний строят диаграммы деформирования в эквивалентных напряжениях σ_3 и деформациях e_3 :

$$\{\sigma_3, e_3\} = F_3\{\sigma_T, E, M, \mu, m, (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)\}, \quad (8)$$

где μ — коэффициент Пуассона; m — показатель упрочнения в упругопластической области.

При степенной аппроксимации диаграмма деформирования по рис. 1 в координатах $\sigma - e$ или $\sigma_3 - e_3$ записывается в форме

$$\{\sigma, \sigma_3\} = \sigma_T\{e/e_T, e_3/e_T\}^m. \quad (9)$$

Величина m для трубных сталей снижается от 0,2 до 0,06 при увеличении σ_T от 200 до 750 МПа.

Выражение (9) справедливо для σ и σ_3 в пределах от σ_T до σ_B , что позволяет увязать отечественные и зарубежные нормы основных расчетов на статическую прочность. Оно справедливо для диаграммы деформирования в истинных напряжениях σ_n и деформациях e_n :

$$\sigma_n = P/F_n; e_n = dl/l_n, \quad (10)$$

где F_n и l_n — истинная (текущая) площадь сечения и истинная длина растягиваемого образца согласно рис. 1.

При достижении предела прочности σ_B в образце образуется шейка. При разрушении образца условное напряжение и условная деформация в конечной точке составят

$$\sigma_K = P_K/F_0; \delta_K = \Delta l_K/l_0. \quad (11)$$

Истинное сопротивление разрушению в шейке

$$S_K = P_K/F_K. \quad (12)$$

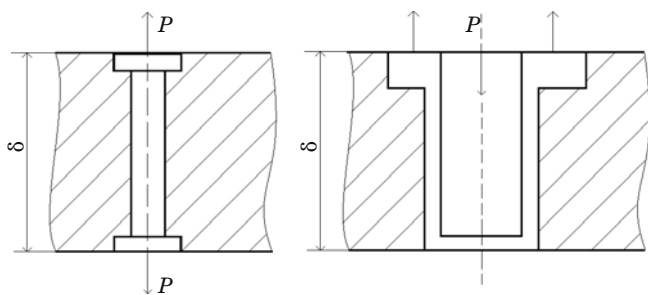


Рис. 4. Схема унифицированных испытаний для оценки свойств усилием P в направлении толщины δ стенки: a — цилиндрический образец; b — образец в форме «стаканчика»

Интегрируя выражения (10), получим истинную деформацию при разрушении в шейке:

$$e_k = \int_0^{e_k} \frac{dl}{l_n} = \ln \frac{1}{1 - \psi_k}, \quad (13)$$

где ψ_k — относительное сужение в шейке.

Характеристики S_k , ψ_k , e_k следует рассматривать как унифицированные по стандартным испытаниям лабораторных образцов при растяжении.

Полагая, что выражение (9) описывает диаграмму деформирования по напряжениям от σ_T до S_k и по деформациям от e_T до e_k , можно определить показатель упрочнения m и σ_T по стандартным характеристикам механических свойств:

$$m \approx \frac{\lg(S_k/\sigma_T)}{\lg\left(\frac{1}{e_T} \ln \frac{1}{1 - \psi_k}\right)},$$

$$\sigma_T = \left[\frac{\sigma_{0,2}}{(E \cdot 0,2 \cdot 10^{-2} + \sigma_{0,2})^m} \right]^{1/(1-m)}. \quad (14)$$

Дифференцируя уравнения кривой статического растяжения $d\sigma/de$ в условных напряжениях σ и деформациях e и полагая $d\sigma/de = 0$ при напряжениях $\sigma = \sigma_B$, можно получить

$$m \approx e_B = \ln \frac{1}{1 - \psi_B}, \quad (15)$$

где e_B — истинная равномерная деформация на стадии образования шейки; ψ_B — относительное равномерное сужение.

Унифицированные испытания для поверочной оценки влияния анизотропии механических свойств. Современные технологии изготовления труб для МТТ ННП из листового металла, полученного прокаткой с последующим его формо-

нием, создают определенный уровень анизотропии (см. рис. 2, 3):

вдоль прокатки — в направлении осевых напряжений $\sigma_0(x)$;

поперек прокатки — в направлении кольцевых напряжений $\sigma_k(x)$;

в радиальном направлении (по толщине δ) — в направлении напряжений $\sigma_p(x)$.

Для оценки анизотропии в направлениях $\sigma_0(x)$, $\sigma_k(x)$ проводят статические испытания стандартных образцов согласно рис. 1. Этих испытаний оказывается достаточно с учетом того, что в большинстве случаев $\sigma_k(x) \ll \{\sigma_0(x), \sigma_k(x)\}$.

Для оценки характеристик прочности в направлении толщины δ с учетом ее размеров проводят два вида испытаний:

на малых лабораторных образцах стандартных форм при $\delta > 20$ мм (рис. 4, а);

на специальных образцах в форме «стаканчика» при $8 \leq \delta \leq 20$ мм (рис. 4, б).

Для линейной части МТТ ННП, испытывающих действие преимущественно внутреннего давления $p(x) = P$, главные и эквивалентные (по энергетической теории прочности) напряжения для изотропного материала составляют:

$$\sigma_1 = \sigma_k = \frac{pD}{2\delta}, \quad \sigma_2 = \sigma_0 = \frac{pD}{4\delta}, \quad \sigma_3 = -p,$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_1 \sqrt{(1 - \bar{\sigma}_2)^2 + (\bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_3)^2 + (\bar{\sigma}_3 - 1)^2}, \quad (16)$$

где $\bar{\sigma}_2 = \sigma_2/\sigma_1$; $\bar{\sigma}_3 = \sigma_3/\sigma_1$.

Для анизотропного материала трубы

$$\bar{\sigma}_{2a} = \bar{\sigma}_2 \frac{\sigma_{T1}}{\sigma_{T2}}, \quad \bar{\sigma}_{3a} = \bar{\sigma}_3 \frac{\sigma_{T1}}{\sigma_{T3}}, \quad (17)$$

где σ_{T1} , σ_{T2} , σ_{T3} — пределы текучести материала в кольцевом, продольном и поперечном направлениях.

Если трубная сталь обладает выраженной анизотропией ($\sigma_{T1}/\sigma_{T2} \leq 1,1$ и $\sigma_{T1}/\sigma_{T3} \leq 4$), то эквивалентные напряжения σ_3 будут на 8–10 % выше, чем для изотропной стали.

Унифицированные испытания для поверочных расчетов статической прочности с учетом абсолютных размеров. В основных расчетах на статическую прочность по выражениям (1)–(3) используют механические свойства сталей, взятые из соответствующих технических условий и определяемые по стандартным испытаниям образцов (см. рис. 1) сечением $F_0 = 10 - 80$ мм² на растяжение без учета масштабного фактора.

В то же время реальные трубопроводы в опасных сечениях имеют площадь $F = 12 \cdot 10^3 - 56 \cdot 10^3$ мм², толщину стенки $\delta = 7 - 30$ мм и дли-

ны труб $l = 6 \cdot 10^3 - 12 \cdot 10^3$ мм. Увеличение абсолютных размеров в силу проявления технологических факторов изготовления листов и труб приводит к снижению механических свойств σ_T , σ_B [9, 11]:

$$\{\sigma_T, \sigma_B\} = F_0 \left\{ \frac{F_0}{F}, \frac{\delta_0}{\delta}, \frac{l_0}{l}, \frac{d_0}{d} \right\}^{m_0}, \quad (18)$$

где F_0 , δ_0 , l_0 , d_0 — размеры рабочей части образца (площадь, толщина, длина, диаметр); F , δ , l , d — размеры трубы; m_0 — показатель степени, зависящий от химического состава трубной стали ($0,01 \leq m_0 \leq 0,04$).

Для определения m_0 в выражении (18) проводят лабораторные испытания на растяжение (согласно схеме на рис. 1) стандартных цилиндрических образцов диаметром $d_0 = 2 - 10$ мм, плоских образцов сечением от 6 до 100 мм², а также модельных плоских образцов натуральных толщин $\delta = 7 - 30$ мм с шириной до 10 δ .

Унифицированные испытания для поверочных расчетов при скоростном нагружении. При ускоренном нагружении МТТ ННП, возникающем в случае гидравлических ударов, землетрясений, геологических сдвигов, оползней, базовые характеристики механических свойств — пределы текучести σ_T , пределы прочности σ_B в выражениях (3), (9), (17), (18) возрастают, а показатель упрочнения m в выражении (9) снижается. Исследования [9, 10] показывают, что характеристики σ_T , σ_B с увеличением скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ возрастают по степенному закону

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}, \quad \{\sigma_{T\dot{\epsilon}}, \sigma_{B\dot{\epsilon}}\} = F_{\dot{\epsilon}} \left\{ (\sigma_{T0}, \sigma_{B0}) \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right)^{\alpha_{eT}, \alpha_{eB}} \right\}, \quad (19)$$

где t — время; σ_{T0} , σ_{B0} — пределы текучести и прочности при стандартной скорости деформирования $\dot{\epsilon}_0$ ($1 \cdot 10^{-3} \leq \dot{\epsilon}_0 \leq 5 \cdot 10^{-3}$ 1/с) лабораторных образцов по схеме рис. 1; $\sigma_{T\dot{\epsilon}}$, $\sigma_{B\dot{\epsilon}}$ — пределы текучести и прочности при заданной скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ ($\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_0$); α_{eT} , α_{eB} — характеристики материала, зависящие в основном от предела текучести (с повышением σ_{T0} от 250 до 800 МПа величина α_{eT} снижается от 0,08 до 0,02). С увеличением скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ предел текучести растет быстрее, чем предел прочности.

Характеристику m_e определяют при унифицированных испытаниях на растяжение образцов, близких к стандартным (см. рис. 1), с повышением скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ до 100 – 101 1/с на электромеханических, электрогидравлических, ударных установках с регистрацией диаграмм деформирования.

Указанные выше условия нагружения трубопроводов приводят также к увеличению эксплуатационных воздействий (p , $N_{\text{н}}$, $M_{\text{и}}$, $M_{\text{к}}$, Q) согласно схеме на рис. 2. Для таких условий допускается снижение (на 5 – 10 %) запасов статической прочности n_{σ} , n_T , n_B в выражениях (1) и (3).

Унифицированные температурные испытания для поверочных расчетов низкотемпературной прочности. МТТ ННП функционируют при различных эксплуатационных температурах, создающих в несущих элементах температурные нагрузки (см. рис. 2) и напряжения σ_n^3 в выражениях (1) – (3) от разности температур транспортируемых жидкостей, стенок трубопроводов и окружающей среды. Изменение температуры стенок трубы приводит к изменению стандартных характеристик механических свойств трубных сталей — σ_T , σ_B , m , входящих в расчетные выражения (2), (3), (9). Поскольку в поверочных расчетах прочности вводятся запасы по критическим температурам хрупкости на уровне $[\Delta t] = 30$ °С [8 – 10], то для проверки прочности минимальная и максимальная расчетные температуры, для которых должны определяться механические свойства, составляют:

$$t_{\min} = t_{\min}^3 - [\Delta t], \quad t_{\max} = t_{\max}^3 + [\Delta t], \quad (20)$$

где $t_{\min}^3$ — минимальная температура окружающей среды.

Для трубопроводов в Арктической зоне $t_{\min}^3$ может быть на уровне минус 60 °С, тогда $t_{\min}$ по формуле (20) составит минус 90 °С.

При температуре $t_{\max}^3$ на уровне +50 °С максимальная температура испытаний $t_{\max} = +80$ °С.

Путем унифицированных испытаний на статическое растяжение лабораторных образцов в соответствии с рис. 1 в термо-криокамерах с температурами t от минус 90 до +80 °С получают диаграммы деформирования и устанавливают температурные зависимости экспоненциального типа [8]

$$\sigma_{Tt}, \sigma_{Bt} = F_t \left\{ (\sigma_{T0}, \sigma_{B0}), \exp(\beta_T, \beta_B) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}, \quad (21)$$

где σ_{Tt} , σ_{T0} , σ_{Bt} , σ_{B0} — пределы текучести и прочности при заданной температуре t и комнатной температуре t_0 ; β_B , β_T — экспериментально определяемые характеристики трубной стали; T , T_0 — соответствующие температуры в К ($T = t + 273$).

Параметр β_T снижается от 130 до 45 при повышении σ_{T0} от 250 МПа до 800 МПа. При этом $\beta_B < \beta_T$, что указывает на снижение показателя упрочнения m в выражениях (9), (14) и (15).

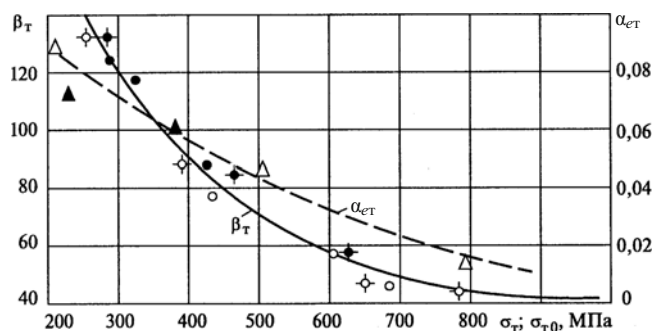


Рис. 5. Зависимость параметров β_T и $\alpha_{\epsilon T}$ от предела текучести

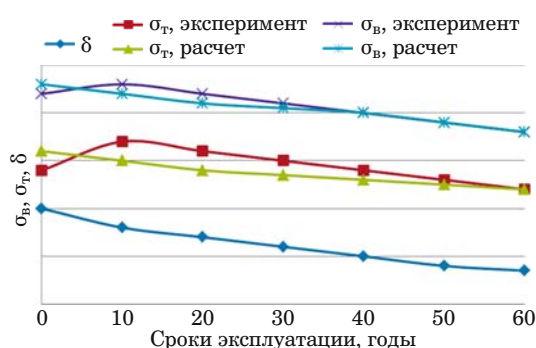


Рис. 6. Расчетные и экспериментальные кривые длительной прочности и пластичности

В поверочных расчетах статической температурной прочности определяют запасы прочности n_T , n_B при изменении температур от минус 90 до +80 °С, которые не должны быть ниже этих запасов при основном расчете статической прочности.

Если отмеченные выше унифицированные испытания для поверочных расчетов не проводить, то в первом приближении можно использовать обобщенные зависимости для параметров $\alpha_{\epsilon T}$ и β_T на рис. 5 [9].

Унифицированные лабораторные испытания для учета временных и температурно-временных факторов в расчетах прочности. МТТ ННП является объектом длительного функционирования во времени t . Временной фактор в основные расчеты прочности в явном виде не входит. Время эксплуатации t^3 трубопроводов достигает 30–70 лет при назначенном сроке службы 30 лет. В нашей стране и за рубежом многочисленные эксперименты на лабораторных образцах, вырезанных из длительно работающих труб, показали, что базовые механические характеристики оказываются не ниже свойств трубных сталей по ТУ. Поэтому сделан вывод о незначительном влиянии процессов старения и деградации сталей на базовые механические свойства. Это в значительной степени связывается с вырез-

кой образцов из центральной части по толщине стенки с удалением наиболее поврежденных поверхностных слоев, а также с ограниченностью прямых данных о свойствах конкретных труб в исходном и поврежденном (длительной эксплуатацией) состояниях. Вместе с тем даже при указанных выше температурах эксплуатации (t^3) трубопроводов структурные, диффузионные, коррозионные процессы, особенно в поверхностных слоях, могут проходить (рис. 6) с изменениями базовых механических свойств σ_T , σ_B , Ψ_K [3, 9, 10, 12, 13].

В первом приближении в поверочных расчетах на статическую прочность можно использовать степенные зависимости

$$\{\sigma_{Tt}, \sigma_{Bt}, \Psi_{Kt}\} = F_t \{(\sigma_{T0}, \sigma_{B0}, \Psi_{K0})(\tau_0/t)^{m_t}\},$$

где σ_{Tt} , σ_{Bt} , Ψ_{Kt} , σ_{T0} , σ_{B0} , Ψ_{K0} — пределы текучести, прочности и относительное сужение для заданного времени t и времени τ_0 ($\tau_0 = 0,02 - 0,12$ ч) стандартного испытания на растяжение соответственно; m_t — характеристика трубной стали.

Величины m_t определяют при унифицированных испытаниях на длительную ($t \gg \tau_0$) прочность (m_{Tt} , m_{Bt}) и пластичность (m_{Ψ}).

Параметр m_{Tt} зависит от температуры T (К):

$$m_{Tt} = m_{T0} \exp(\beta_{\sigma T} T). \quad (22)$$

Для трубных сталей при $T = 273$ К ($t = 20$ °С) величина $m_{Tt} \approx 0,007$, а $m_{Bt} \approx 6 \cdot 10^{-3}$. Между параметрами m_{Tt} , m_{Bt} и m_{T0} есть зависимости, близкие к линейным.

Унифицированные лабораторные коррозионные испытания для основных и поверочных расчетов. В традиционных основных расчетах МТТ ННП на статическую прочность по выражениям (1) – (3) равномерные коррозионные повреждения учитывали введением поправки $\Delta\delta$ к расчетной толщине стенки:

$$\delta_K = \delta - \Delta\delta_K. \quad (23)$$

Для 30-летнего назначенного срока службы труб величину $\Delta\delta_K$ на этапах 1–3 (см. табл. 3) принимали на уровне 1–3 мм. В дальнейшем стали проводить унифицированные испытания специализированных ненагруженных образцов на коррозионную потерю металла и уменьшение толщины стенки $\Delta\delta_K$ с временными выдержками в камерах с заданной коррозионной средой и оценивалась скорость коррозии $d\delta_K/dt$ [2, 3, 8, 10]. Вместе с тем из опытов известно, что процессы коррозии ускоряются, если металл труб находится в напряженном состоянии. Тогда скорость коррозионного повреждения оказывается сложной

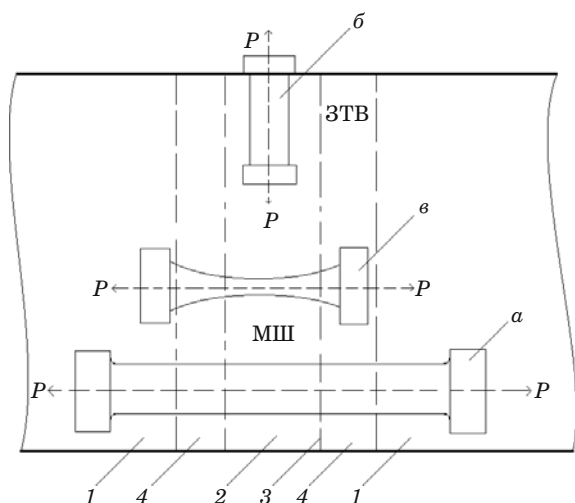


Рис. 7. Схемы вырезки образцов из сварных соединений: 1 — основной металл; 2 — металл шва; 3 — металл зоны сплавления; 4 — металл зоны термического влияния

функцией времени τ , напряжений σ и исходных механических свойств (σ_t , σ_b , Ψ_K):

$$d\delta_K/d\tau = F_K\{\sigma_t, \sigma_b, \Psi_K\}\tau, \sigma. \quad (24)$$

Систематические длительные испытания трубных сталей в нейтральных и коррозионных средах для установления количественных показателей по формулам (21) и (24) пока не проводили, что ограничивает возможности проведения поверочных расчетов на прочность.

Унифицированные лабораторные испытания сварных соединений труб. В системах МТТ ННП широко применяют заводские, строительно-монтажные, ремонтно-восстановительные сварные соединения — преимущественно продольные и кольцевые [2, 3, 8 – 12]. При этом конструкторские и технологические решения направлены на получение и обеспечение равнопрочности металла сварных соединений и основного металла труб. Вместе с тем по мере расширения применения трубных низколегированных сталей повышенной прочности это требование равнопрочности не удается соблюдать. Тогда проводят унифицированные испытания лабораторных стандартных (см. рис. 1) и нестандартных цилиндрических или плоских образцов (рис. 7) для определения базовых расчетных характеристик механических свойств (E , μ , σ_t , σ_b , Ψ_K , δ_K).

На образцах *а* (см. рис. 7) устанавливается зона с минимальными свойствами, на образцах *б* определяют продольные свойства металла вдоль шва, на корсетных образцах *в* могут определяться локальные свойства зоны термического влияния, зоны сплавления и металла шва (при

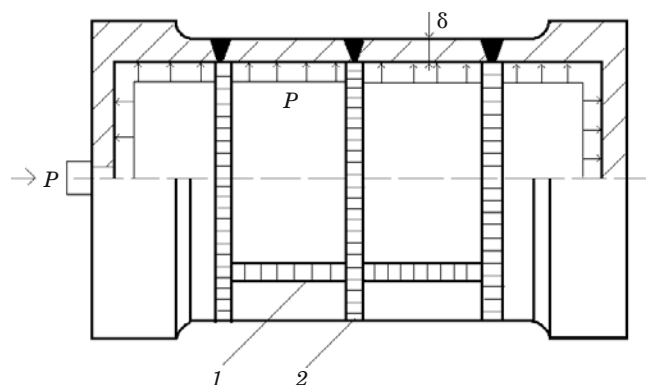


Рис. 8. Схема испытаний модельных образцов труб с продольными (1) и поперечными (2) сварными швами

расположении минимального сечения в соответствующей зоне).

По результатам испытаний в основные и поверочные расчеты статической прочности на основе выражений (1) – (3) вводится поправка φ_c к допускаемым напряжениям

$$[\sigma]_c = \varphi_c[\sigma], \quad (25)$$

где $[\sigma]_c$ и $[\sigma]$ — допускаемые напряжения для сварного соединения и основного металла; величина φ_c устанавливается по минимуму отношений пределов текучести σ_{tc} и прочности σ_{bc} наиболее слабой зоны сварного шва к пределам текучести σ_t и прочности σ_b основного материала:

$$\varphi_c = \min\{\sigma_{tc}/\sigma_t, \sigma_{bc}/\sigma_b\}. \quad (26)$$

Для малоуглеродистых и низколегированных трубных сталей в расчет по (3) и (26) вводят величину $0,8 \leq \varphi_c \leq 1$.

Модельные лабораторные и стендовые испытания для поверочных расчетов

Для обоснования прочности несущих элементов МТТ ННП наряду с рассмотренными в предыдущем разделе лабораторными испытаниями стандартных и унифицированных образцов проводят лабораторные и стендовые испытания моделей труб и модельных образцов в целях выявления опасных расчетных схем и расчетных случаев.

Испытания моделей труб со сварными швами. В дополнение к испытаниям трубчатых образцов из основного материала (см. рис. 3 и 7) в лабораторных условиях на стендах проводят испытания (рис. 8) внутренним давлением p специальных трубчатых образцов с натуральными толщинами δ , имеющих продольные (1) и поперечные (2) сварные швы.

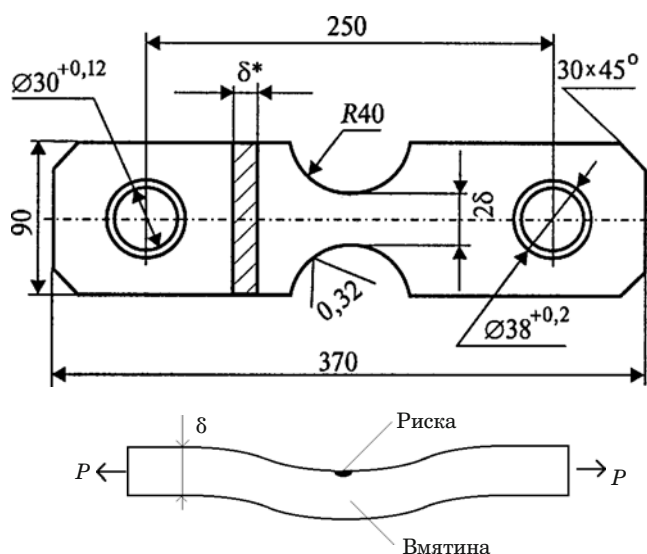


Рис. 9. Образец для испытаний на прочность

Тензометрические измерения деформаций в зонах швов и основного металла позволяют установить расчетные характеристики σ_T , σ_B , σ_{TC} , σ_{BC} , φ_c в выражениях (25) и (26).

На моделях (см. рис. 8) проводят оценку влияния на прочность потенциальной энергии упругих деформаций E_y , накапливаемых в стенках модели и в рабочем теле. Для этого модель заполняют воздухом и жидкостью, обладающими различными коэффициентами сжимаемости (объемной упругости). Вариации отношений объемов жидкости $V_{ж}$ и воздуха $V_{в}$ в пределах от 1 до 0 могут снизить разрушающее давление на 5 – 10 %. Поэтому в уточненных поверочных расчетах статической прочности для ряда расчетных случаев по аналогии с (25) следует вводить коэффициент снижения φ_E допускаемого напряжения:

$$[\sigma]_E = \varphi_E [\sigma]. \quad (27)$$

При отсутствии прямых экспериментальных данных можно принять $0,9 \leq \varphi_E \leq 1$.

Испытания модельных образцов с нанесенными повреждениями и дефектами. В процессе строительных и ремонтно-восстановительных работ на МТТ ННП создаются опасные повреждения — риски, вмятины, гофры. Для их оценки проводят специальные испытания образцов, вырезанных из поврежденных труб, а также образцов с искусственно нанесенными аналогичными повреждениями.

На рис. 9 показан растягиваемый образец, в средней части которого на специальной установке ножом наносили риски и вмятины [10]. Увеличение глубины рисков до 1,5 – 2 мм и вмятин до 7,5 мм, а также понижение температуры испытаний до минус 60 °С приводили к сниже-

нию разрушающих напряжений до $0,25\sigma_B$, что указывало на неприемлемое падение запасов прочности n_o в выражениях (1) и (3): $n_o < 1$. Это связывали с существенным истощением локальной пластичности, ростом расчетных напряжений из-за локального изгиба, уменьшения толщины сечения δ_d в поврежденной зоне и возникновения внецентренного растяжения.

По аналогии с выражениями (25) и (27) для оценки статической прочности труб с дефектами можно записать

$$[\sigma]_d = \varphi_d [\sigma], \quad (28)$$

где φ_d — коэффициент снижения допускаемых напряжений ($0,25 \leq \varphi_d \leq 1$).

Стендовые и натурные испытания труб на прочность

В соответствии с отечественными и зарубежными нормами прочности на заводах-изготовителях труб проводят [2, 3, 8, 10] унифицированные стендовые гидроиспытания при давлении p_r , превышающем расчетное рабочее p_p :

$$p_r = k_r p_p, \quad (29)$$

где k_r — коэффициент повышения давления при гидроиспытаниях ($1,1 \leq k_r \leq 1,5$).

При этом для гидроиспытаний вводят ограничение на кольцевые напряжения $\sigma_k(x)$ согласно рис. 2:

$$\sigma_k(x) \leq k_o \sigma_T, \quad (30)$$

где k_o — коэффициент повышения напряжений при гидроиспытаниях ($0,8 \leq k_o \leq 0,9$).

По мере совершенствования технологий производства труб для МТТ ННП выборочные заводские испытания труб стали заменять сплошными.

В ряде случаев рекомендуется проводить ограниченные выборочные испытания труб до разрушения с определением критических (разрушающих) давлений p_k и напряжений σ_k . Эти же испытания с тензометрией позволяют проверить справедливость выражений (16), (18), (21). Такие испытания проводили по целому ряду отечественных и зарубежных программ [8, 10, 13, 14] при нагружении труб внутренним давлением и изгибающими моментами (по схеме на рис. 2).

Стендовые испытания с нагружением труб внутренним давлением до разрушения при пониженных климатических температурах осуществляли в Институте физико-технических проблем Севера (ИФТПС СО РАН) [15] при нагружении моделей и натурных труб незамерзающими жид-

костями, а также замерзающей водой, создающей давление при замерзании.

В последние десятилетия XX в. и начале XXI в. особое внимание стали уделять заключительным этапам (4, 5 в табл. 4) расчетов и испытаний на прочность. В нашей стране и за рубежом по мере развития методов аналитических и численных оценок напряженно-деформированных и предельных состояний трубопроводов в исходном состоянии и после длительной эксплуатации интенсивное развитие получили два вида наиболее сложных и дорогих, но и наиболее информативных испытаний натурных труб [2 – 10]:

стендовые испытания (в ведущих научно-исследовательских центрах) труб заводского изготовления и фрагментов труб, вырезанных из эксплуатируемых трубопроводов на заданной стадии их жизненного цикла или на заданной стадии развития дефектов (длительных, статических, циклических, коррозионных, эрозийных, строительно-монтажных, ремонтных и др.);

полевые гидро- пневмоиспытания участков трубопроводов и арматуры на трассах при пуске трубопроводов в эксплуатацию или после проведения капитальных ремонтов.

В программы этих испытаний включены прямые или косвенные механические испытания по определению расчетных характеристик механических свойств (σ_t , σ_b , δ_k , ψ_k). Прямые испытания предусматривают вырезку металла труб для образцов (см. рис. 1, 4, 7). При косвенной оценке механических свойств по выражению (6) проводят измерение твердости HB , HR в заданных зонах.

Эти испытания с использованием системы выражений (1) – (30) дают возможность в количественной форме оценить:

запасы статической прочности n_o , n_t , n_b в выражениях (1) – (3);

коэффициенты k_n , k_1 , m в выражении (5) для запасов прочности;

остаточную прочность σ_n^3 на основе (3) по фактическим размерам D , δ и фактическим механическим свойствам при $n_t = n_b = 1$.

По этим же данным назначают периодичность и давления гидроиспытаний трубопроводов на заданной стадии эксплуатации.

Реализация комплексных механических испытаний для обеспечения прочности МТТ ННП

Стандартные испытания трубных сталей для основных расчетов прочности. На протяжении около трех десятилетий «Транснефть», ВНИИСТ, ООО «НИИ Транснефть», АО «Транснефть-Диаскан» совместно с академическими ин-

ститутами (ИМЕТ РАН, ИМАШ РАН), научными лабораториями производителей труб и трубных сталей (Челябинский ТПЗ, Выксунский МЗ, Волжский ТЗ, Ижорский ТЗ) провели анализ около 20 000 лабораторных стандартных испытаний по определению базовых механических свойств сталей для МТТ ННП ПАО. По результатам этих испытаний были установлены (см. табл. 1 – 3) основные направления совершенствования химического состава, технологий получения листовых трубных сталей и изготовления труб с определением и нормированием расчетных характеристик статической прочности (σ_t , σ_b) и пластичности (δ_k , ψ_k) при непрерывном повышении рабочего давления p в МТТ ННП от 200 до 1200 МПа, диаметров труб D от 200 до 1000 мм, толщин стенок δ от 7 до 30 мм. Кроме того, были сформированы принципы идентификации сталей длительно (более 40 – 50 лет) эксплуатируемых труб, а также намечены пути повышения прочности трубопроводов в перспективе до 2020 – 2030 гг.

Стандартные и унифицированные испытания лабораторных образцов для поверочных расчетов. Указанные выше организации выполняли систематические исследования эффектов старения, деградации, коррозионной стойкости, сварки, термообработки трубных сталей в исходном состоянии и после длительной эксплуатации. Обобщенные результаты испытаний и расчетной оценки для трубной стали 17Г1С показаны на рис. 10.

Стендовые испытания натурных образцов труб. На стендах ПАО «Транснефть» (рис. 11) были реализованы сложные схемы нагружения внутренним давлением и изгибающими моментами (см. схему на рис. 2) реальных труб и трубных сталей в исходном состоянии и после длительной эксплуатации [8, 11, 13 – 15]. Испытывали трубы длиной $l = 5300$ м, диаметром $D = 1220$ мм и толщиной стенки $\delta = 40$ мм с естественными и искусственными дефектами различных форм и размеров.

В общей сложности было испытано около 1000 образцов трубных секций из 36 марок отечественных и зарубежных сталей. Эти испытания позволили обоснованно — на базе расчетов по фактическим данным — оценивать запасы прочности труб n_o , n_t , n_b и возможности продолжения эксплуатации трубопроводов, проведения ремонтных работ или снятия с эксплуатации [16].

В ближайшей (до 2020 г.) и отдаленной (до 2030 г.) перспективах будет создан уникальный испытательный комплекс ООО «НИИ Транснефть» для проведения исследовательских расчетно-экспериментальных работ с учетом таблиц

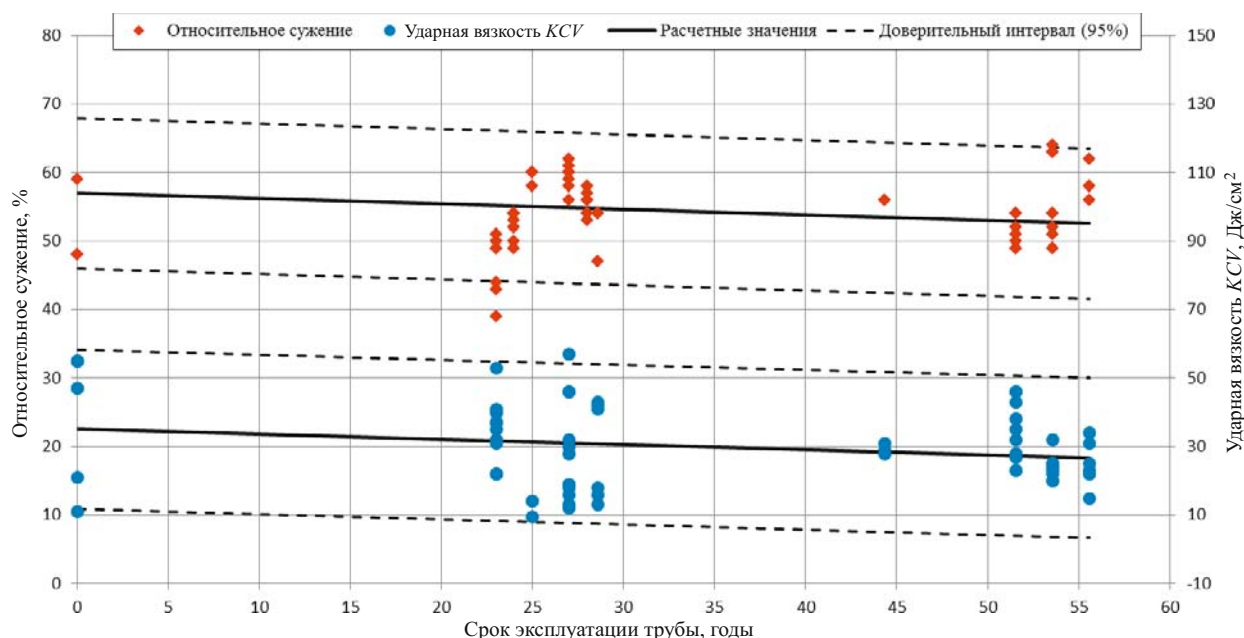


Рис. 10. Зависимости относительного сужения и ударной вязкости от срока эксплуатации (сталь 17Г1С)



Рис. 11. Стеновые испытания труб

1 – 3, расчетных схем по рисункам 1 – 11 и выражений (1) – (30).

Можно заключить, что в расчетно-экспериментальном обосновании прочности несущих элементов МТТ ННП перспективным является

использование основных и поверочных расчетов прочности.

В основных расчетах по простым аналитическим методам теории тонкостенных оболочек обосновывают выбор главных размеров трубопроводов — диаметров D и толщины стенки δ при заданном рабочем давлении p , обеспечивающем требуемую производительность. В этих расчетах традиционно используют стандартные характеристики механических свойств — модули упругости E , пределы текучести σ_T и прочности σ_B .

В поверочных расчетах статической прочности учитывают целый ряд конструкторско-технологических и эксплуатационных факторов — объемность напряженного состояния, анизотропию свойств, абсолютные размеры сечений, скорость нагружения, температуру и время эксплуатации, коррозию и наличие сварных швов.

Рабочие характеристики прочности σ_T , σ_B , пластичности ψ_K определяют стандартными и унифицированными испытаниями.

Наиболее информативную оценку прочности и достоверное подтверждение запасов прочности получают на базе модельных стендовых и натурных испытаний трубопроводов после их изготовления и на заданной стадии эксплуатации.

В системе ПАО «Транснефть», ООО «НИИ Транснефть», АО «Транснефть-Диаскан», взаимодействующей с академическими и отраслевыми институтами и вузами, совершенствуется действующая и формируется новая научно-методическая база комплексного обеспечения и повышения прочности, ресурса, хладостойкости, кор-

розионной стойкости, надежности, живучести и безопасности МТТ ННП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Энергетическая безопасность (Нефтяной комплекс России). — М.: МГОФ «Знание», 2000. — 432 с.
2. Безопасность России. Безопасность трубопроводного транспорта. — М.: МГОФ «Знание», 2002. — 752 с.
3. Мазур И. И., Иванцов О. М. Безопасность трубопроводных систем. — М.: ИПЦ «ЕЛИМА», 2004. — 1104 с.
4. Одинг И. А. Допускаемые напряжения в машиностроении и циклическая прочность металлов. — М.: Машгиз, 1962. — 260 с.
5. Стрелецкий Н. С., Гениев А. Н., Беленя Е. И. и др. Металлические конструкции. — М.: Стройиздат, 1961. — 776 с.
6. API 579/ASME FFS-1 Приспособленность к эксплуатации. Fitness For Service (Американское сообщество инженеров-механиков, ASME, 2007).
7. DNV RP-F101 Корродированные трубопроводы. Практические рекомендации Recommended Practice. Corroded Pipelines (Det Norske Veritas, 2001).
8. Радионова С. Г., Лисин Ю. В., Махутов Н. А. и др. Научно-технические, социально-экономические и правовые аспекты надежности транспорта нефти и нефтепродуктов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. № 6. С. 20 – 31.
9. Махутов Н. А. Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
10. Махутов Н. А., Пермяков В. Н. Ресурс безопасной эксплуатации сосудов и трубопроводов. — Новосибирск: Наука, 2005. — 516 с.
11. Лисин Ю. В., Неганов Д. А., Махутов Н. А., Зорин Н. Е. Учет масштабного эффекта при обосновании прочности магистральных трубопроводов // Нефтяное хозяйство. 2017. № 6. С. 112 – 116.
12. Махутов Н. А. Конструкционная прочность, ресурс и технологическая безопасность. В 2-х частях. — Новосибирск: Наука, 2005. Ч. 1. Критерии прочности и ресурса. — 494 с.; Ч. 2. Обоснование ресурса и безопасности. — 610 с.
13. Неганов Д. А., Студенов Е. П., Скородумов С. В., Соловьев В. А. Исследование конструкций гидравлических стендов для испытаний трубной продукции // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. № 2. С. 31 – 41.
14. Лисин Ю. В. Исследование физико-химических свойств стали длительно эксплуатируемых трубопроводов: оценка ресурса безопасной работы // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015. № 7. С. 18 – 28.
15. Ларионов В. П. Сварка и проблемы хрупкого разрушения. — Новосибирск: ИФТПС СО РАН, 1998. — 596 с.

16. РД-23.040.00-КТН-011–16. «Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Определение прочности и долговечности труб и сварных соединений с дефектами».

REFERENCES

1. Russia's Security. Legal, socio-economic and scientific-technical aspects. Energy security (Oil complex of Russia). — Moscow: MGF "Znanie", 2000. — 432 p. [in Russian].
2. Russia's Security. The safety of pipeline transport. — Moscow: MGF "Znanie", 2002. — 752 p. [in Russian].
3. Mazur I. I., Ivantsov O. M. The safety of pipeline systems. — M: IC "ELIM", 2004. — 1104 p. [in Russian].
4. Oding I. A. Permissible stresses in engineering and cyclic strength of metals. — Moscow: Mashgiz, 1962. — 260 p. [in Russian].
5. Streletskiy N. S., Geniev A. N., Belenya E. I., et al. Metal structures. — Moscow: Stroyizdat, — 776 p. [in Russian] (1961).
6. API 579/ASME FFS-1 Fitness For Service (the American society of mechanical engineers, ASME, 2007).
7. DNV RP-F101 Corroded pipelines. Practical guidance. Recommended Practice (Det Norske Veritas, 2001).
8. Radionov S. G., Lisin Yu. V., Makhutov N. A., et al. Scientific, technical, socio-economic and legal aspects of reliability of transport of oil and oil products // Science and technology of pipeline transportation of oil and oil products. 2016. Vol. 6. P. 20 – 31 [in Russian].
9. Makhutov N. A. Strength and safety: fundamental and applied research. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
10. Makhutov N. A., Permyakov V. N. The resource of safe operation of vessels and pipelines. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 516 p. [in Russian].
11. Lisin Yu. V., Neganov D. A., Makhutov N. A., Zorin N. E. The scale effect in the strength analysis of pipelines // Neft. Khoz. 2017. N 6. P. 112 – 116. [in Russian].
12. Makhutov N. A. Structural strength, resource and technogenic safety. In two parts. — Novosibirsk: Nauka, 2005. Part 1. The Criteria of strength and resource, — 494 p.; Part 2: The Rationale for resource and security. — 610 p. [in Russian].
13. Neganov D. A., Studenov E. P., Skorodumov S. V., Soloviev V. A. The Study of structures hydraulic stands for testing of pipe products // Nauka Tekhnol. Truboprov. Transp. Nefti Nefteprod. 2017. N 2. P. 31 – 41 [in Russian].
14. Lisin Yu. V. Investigation of physicochemical properties of steel for long-operated pipelines: assessment of the resource of safe operation // Nauka Tekhnol. Truboprov. Transp. Nefti Nefteprod. 2015. Vol. 7. P. 18 – 28 [in Russian].
15. Larionov V. P. Welding and problem of brittle fracture. — Novosibirsk: EFTPS SO RAN, 1998. — 596 p. [in Russian].
16. RD-23.040.00-KTN-011–16. "Trunk pipeline transport of oil and oil products. Determination of the strength and durability of pipes and welded joints with defects" [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-60-65

УДК (UDC) 620.191.33:678.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ВЕТВЛЕНИЯ ТРЕЩИНЫ В ПОЛИМЕРАХ

© **Анисий Анисиевич Алексеев, Константин Николаевич Большев, Василий Алексеевич Иванов, Айталиня Степановна Сыромятникова, Александр Михайлович Большаков, Александр Семенович Андреев**

Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, г. Якутск, Россия;
e-mail: spinor03@gmail.com

Статья поступила 4 мая 2017 г.

Одной из малоизученных проблем современной механики и физики разрушения является ветвление трещины, которое наблюдается в материалах различной природы. Для его исследования выполнен анализ критериев и механизмов ветвления трещины. Рассмотрены работы по исследованию ветвления трещины в полимерах и стали, фрактрографическому исследованию поверхности разрушения. Установлено, что трещина при ветвлении в хрупких пластиках достигает предельной скорости распространения $V^* = 500 - 800$ м/с. Проведены испытания на растяжение плоских образцов из полиметилметакрилата (ПММА) при температурах $+20$ и -60 °С с измерением скорости трещины методом разрыва токопроводящих полос. Создана измерительная установка на основе прецизионного преобразователя сигналов термометров сопротивления и термопар «Теркон», соединенного с компьютером. Проведены измерения скорости трещины при прямолинейном распространении трещины в зеркальной, матовой и перьевой зонах поверхности разрушения ПММА; при одиночном ветвлении трещины; при множественном ветвлении трещин с параллельным движением фронта нескольких трещин. Предложена гипотеза физического механизма ветвления трещины.

Ключевые слова: трещина; ветвление; скорость; полимер; сталь.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE CRACK BRANCHING SPEED IN POLYMERS

© **Anisiy A. Alexeev, Konstantin N. Bolshev, Vasiliy A. Ivanov, Aytalina S. Syromyatnikova, Alexander M. Bolshakov, Alexander S. Andreev**

V. P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia; e-mail: spinor03@gmail.com

Submitted May 4, 2017.

One of the little-studied problems of modern mechanics and the physics of fracture is the branching of the crack, which is observed in materials of a different nature. For his research, an analysis of the criteria and mechanisms for crack branching. The investigations of crack branching in polymers and steel, fractographic investigation of the fracture surface are considered; criteria for crack branching as a dynamic stress intensity factor, crack speed. It is established that the crack at branching in brittle plastics reaches the limiting propagation speed $V^* = 500 - 800$ m/sec. Tensile tests of flat samples from polymethylmethacrylate (PMMA) at temperatures of $+20$ and -60 °C were carried out, with measurement of crack speed by the method of rupture of conducting strips. A measuring device based on a precision converter of signals of resistance thermometers and thermocouples "TERCON", connected to a computer, was created. Measured crack speed for rectilinear crack propagation in the mirror, matte, and feather zones of fracture surface of the PMMA; with single branching of the crack; with multiple branching of cracks with parallel movement of the front of several cracks. A hypothesis is proposed for the physical mechanism of fracture branching.

Keywords: crack; branching; velocity; polymer; steel.

Одна из малоизученных проблем современной механики и физики разрушения твердого тела — ветвление трещины, которое наблюдается в таких кристаллических и аморфных материалах, как стекло, сталь, алюминий, полимеры и скальные породы.

Анализ теоретических и экспериментальных работ [1 – 10] по исследованию ветвления трещин в материалах различной природы показывает, что параметром, контролирующим переход процесса прямолинейного распространения трещины к режиму ветвления, является критиче-

ское значение скорости распространения трещины V^* (предельная скорость), причем $V^* < V_R$ (V_R — скорость волны Рэлея), которое зависит от материала. По результатам экспериментальных исследований установлено, что трещина при ветвлении в номинально хрупких материалах — хрупких пластиках достигает предельной скорости распространения $V^* = 500 - 800$ м/с [2, 4 – 9] (рис. 1).

Существует два фундаментально различных подхода для объяснения механизма ветвления трещины при достижении V^* . Ветвление трещины согласно работам [1, 3, 6, 7 – 9] происходит в основном при инерционной перестройке поля напряжения и, следовательно, зависит от достижения трещиной определенной скорости, связанной с характерными скоростями волн в материале. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что между V^* и характерными скоростями волн в материале корреляция отсутствует, V^* сильно зависит от состава материала, экспериментально измеренные значения V^* значительно ниже порога Yoffe [1].

В моделях авторов работ [4, 5, 10], основанных на эволюции зоны процесса трещинообразования, ветвление трещины связано с изменением поведения материала около вершины трещины при достижении V^* , которая зависит от свойств материала в пределах рассматриваемой зоны. В соответствии с этими моделями ветвление трещины происходит в результате волнового взаимодействия между микроветвями и магистральной трещиной и является процессом, скорее всего, стохастическим, тогда как экспериментально наблюдается его детерминированность.

Таким образом, в настоящее время можно считать до конца не установленным физический механизм перехода трещины от прямолинейного распространения к ветвлению, объясняющий существование экспериментально наблюдающейся предельной скорости распространения трещины V^* . Следует отметить, что ветвление трещины изучалось в основном на модельных материалах — полиметилметакрилате, эпоксидной смоле, полиэфирной смоле — Nomalite-100 [2, 4 – 9, 12, 15]. Из-за технических сложностей в получении ветвления трещины при разрушении образца в некоторых работах исследовалось ветвление трещины в конструкционном материале — стали [3, 11, 13 – 15].

Как показывает практика, катастрофические аварии крупногабаритных тонкостенных металлоконструкций (газонефтепроводов большого диаметра, резервуаров, сосудов давления и др.) происходят не только при протяженном распространении хрупкой или вязкой трещины, но и при ее ветвлении. Последнее приводит к оско-

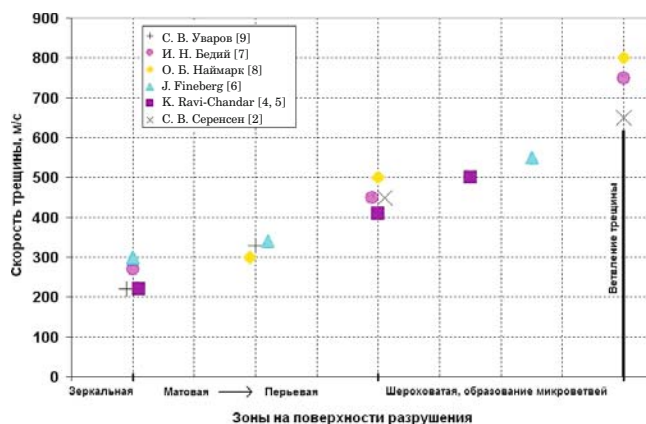


Рис. 1. Экспериментально измеренные значения скорости распространения трещины в хрупких материалах на различных этапах

лочному характеру разрушения тела конструкции и наносит наибольший материальный ущерб. Примером такого вида разрушения являются осколочные разрушения трубы магистрального газопровода, вертикального цилиндрического резервуара после длительной эксплуатации, когда возникшая от усталостного дефекта трещина распространилась вдоль трубопровода и в стенке резервуара с многочисленными ветвлениями [15].

Таким образом, экспериментальное исследование закономерностей разрушения при распространении трещин с ветвлением в материалах различной природы имеет важное значение как в фундаментальном, так и прикладном аспектах и является актуальной задачей разработки методов прогнозирования прочности и долговечности твердых тел.

Для экспериментального исследования перехода от прямолинейного распространения трещины к режиму ветвления проведена серия испытаний на растяжение плоских образцов из полиметилметакрилата (ПММА) размерами $150 \times 75 \times 4$ мм с одним боковым надрезом глубиной 3 мм на универсальной разрывной машине Instron. Образцы охлаждали азотом до температуры -60°C в температурной камере разрывной машины. При достижении заданной температуры их нагружали со скоростью 1 мм/мин до разрушения. Всего было испытано по пять образцов при температурах $+20$ и -60°C .

Скорость распространения трещины измеряли методом разрыва токопроводящих полос, регистрируя время разрыва и ее продвижение от инициирующего дефекта до разрушения образца (рис. 2). Принцип действия метода состоит в том, чтобы каждое последующее сопротивление, установленное последовательно с токопроводящими линиями, было больше предыдущего на 10 Ом;

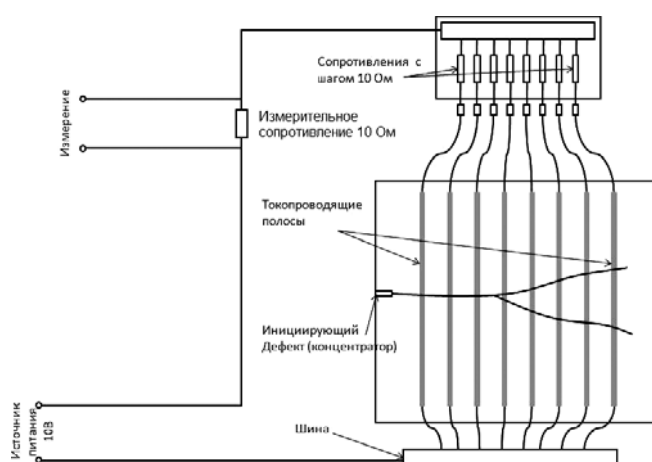


Рис. 2. Схема определения скорости трещины

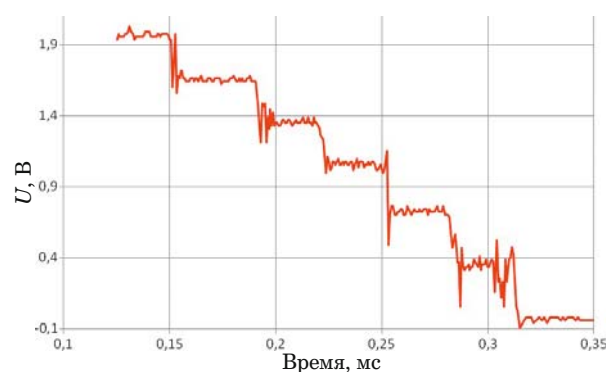


Рис. 3. Изменения напряжения при движении трещины

$R_1 = 10 \text{ Ом}$; $R_2 = 20 \text{ Ом}$, ..., $R_N = N \cdot 10 \text{ Ом}$. При выполнении этого условия изменение напряжения на измеряемом сопротивлении при разрыве очередной линии будет равномерным, что существенно упростит его регистрацию при движении трещины и последующем разрыве токопроводящих линий. На образец постепенно подают увеличивающуюся нагрузку. После начала разрушения по мере продвижения трещины от иницирующего дефекта токопроводящие линии размыкаются, уменьшая общее сопротивление батареи.

При этом напряжение на образцовом сопротивлении R_0 изменяется ступенчато с шагом 0,3 В; при прохождении трещиной последней токопроводящей линии и размыкании цепи оно падает с трех до нуля вольт (рис. 3). Эти изменения должна уловить быстродействующая плата, настроенная на запись сигнала, при колебании напряжения на 0,12 В. Получив ступенчатый сигнал, мы можем судить о времени прохождения трещиной очередной полосы. Зная время и расстояние, получаем скорость трещины на данном участке.

Создана измерительная установка на основе прецизионного преобразователя сигналов термометров сопротивления и термопар «Теркон», соединенного с компьютером через плату Ла-н10м8-100 (рис. 4). В установку входят:

- 1) быстродействующая плата АЦП для шины PCI Ла-н10м8-100 производства ЗАО «Руднев-Шилев», Москва;
- 2) кабельные термопары ТХА производства ПК «Тесей», г. Обнинск;
- 3) токопроводящий клей КОНТАКТОЛ, Россия;
- 4) блок питания DAZHENG PS-1302D, КНР;
- 5) образцы из ПММА;
- 6) универсальная разрывная машина Instron 1195, Англия (охлаждающий агент — жидкий азот);

7) прецизионный преобразователь сигналов термометров сопротивления и термопар «Теркон» производства ООО «Термэкс», г. Томск.

На образце в средней части торца наносили боковой надрез глубиной 3 и шириной 1,5 мм фрезерным инструментом. На верхнюю и нижнюю поверхности образца наклеивали медные контактные площадки, затем наносили регистрирующие полосы. К верхней медной площадке подключали источник питания, к нижней контактной площадке — измерительную схему, составленную из батареи сопротивлений номиналом от 10 до 60 Ом, каждое из которых последовательно увеличивалось на 10 Ом. В средней части обратной стороны пластины фиксировали хромель-алюмелевую термопару для регистрации температуры.

В ходе разработки методики эксперимента были опробованы следующие токопроводящие регистрирующие линии:

- 1) полосы алюминиевой фольги толщиной 0,01 мм;
- 2) полосы из медной фольги толщиной 0,04 мм;
- 3) отрезки медной проволоки диаметром 0,15 мм;
- 4) дорожки из токопроводящего клея.

Алюминиевая фольга тонка, легко клеится на поверхность образца. Однако пайка алюминия возможна лишь при применении специальных средств и высокой температуре, что затрудняет эксперимент. Медная фольга толще, клеится хуже, но проще паяется. При этом медь более пластична, чем ПММА, поэтому при разрушении растягивается и рвется с задержкой. Аналогичные недостатки возникают при применении медной проволоки. Наилучший вариант — дорожки из токопроводящего клея. В застывшем состоянии токопроводящий клей отличается малой пластичностью и тонкостью слоя. К недостаткам такой технологии можно отнести высокую стоимость клея, а также его большое удельное сопро-

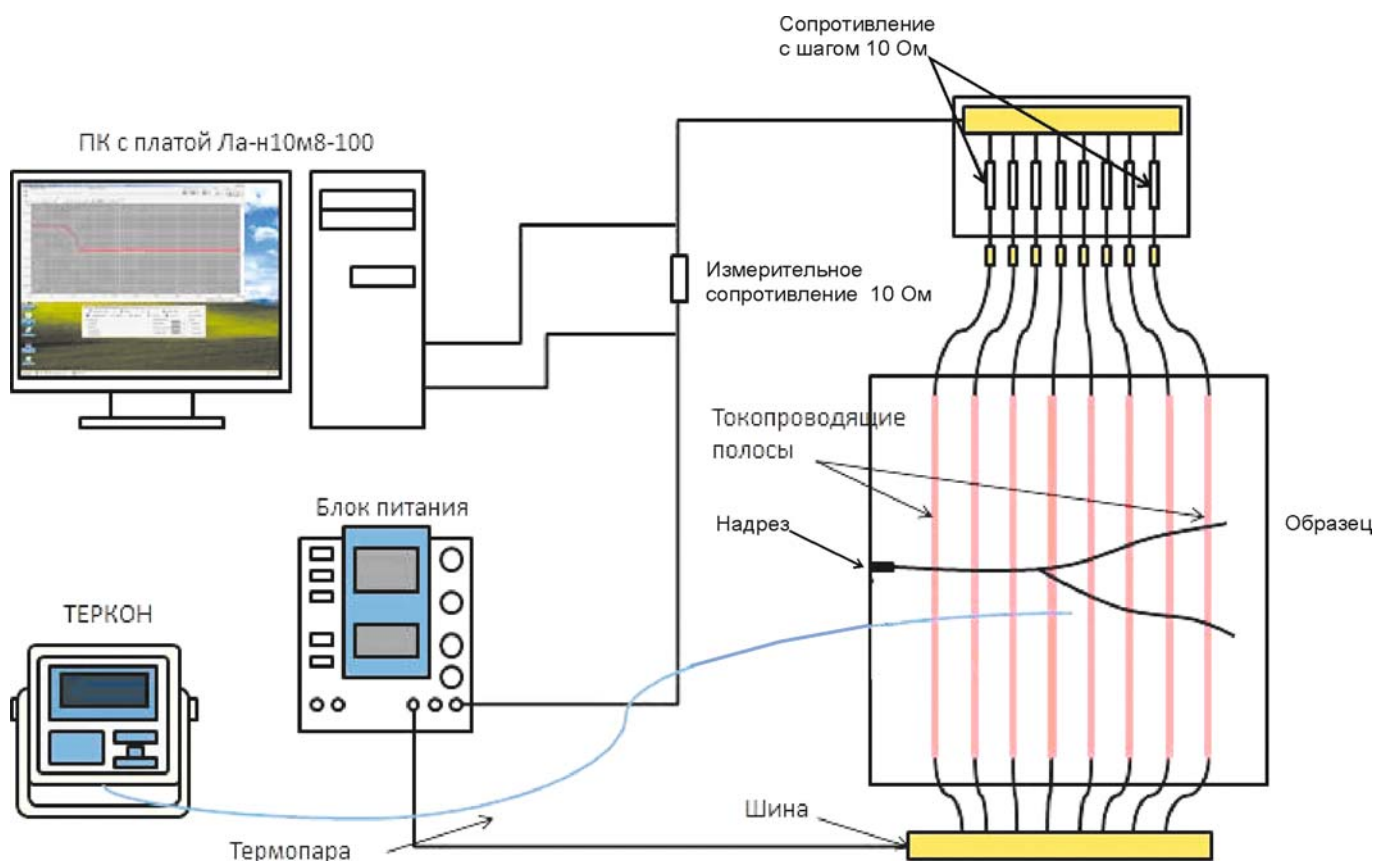


Рис. 4. Схема измерительной установки с исследуемым образцом

тивление (сопротивление полосы длиной 6 – 7 см и шириной 3 мм составляет примерно 3 Ом).

Для примерной оценки относительной погрешности измерения времени данным методом взята погрешность определения половины временного интервала регистрации данных, а за погрешность определения расстояния — половина ширины токопроводящей линии:

$$dt = \Delta t/2 = 0,32 \text{ мкс}, dx = \Delta x/2 = 1,5 \text{ мм}.$$

Среднее время прохождения трещиной очередного участка от линии до линии $\bar{t} \approx 0,03 \text{ мс}$; среднее расстояние, пройденное трещиной от линии до линии, $\bar{S} \approx 13 \text{ мм}$. Суммарная погрешность измерений

$$\varepsilon_0 = \frac{dx}{\bar{S}} + \frac{dt}{\bar{t}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{13 \cdot 10^{-3}} + \frac{0,32 \cdot 10^{-6}}{0,03 \cdot 10^{-3}} = 12\%.$$

Обработку данных производили в программной среде Mathcad Express.

Результаты эксперимента. При +20 °С трещина распространяется прямолинейно в плоскости, перпендикулярной направлению максимальных растягивающих напряжений; разрушающие напряжения $\sigma_p = 10 \text{ МПа}$. Было испытано пять образцов, получено ветвление

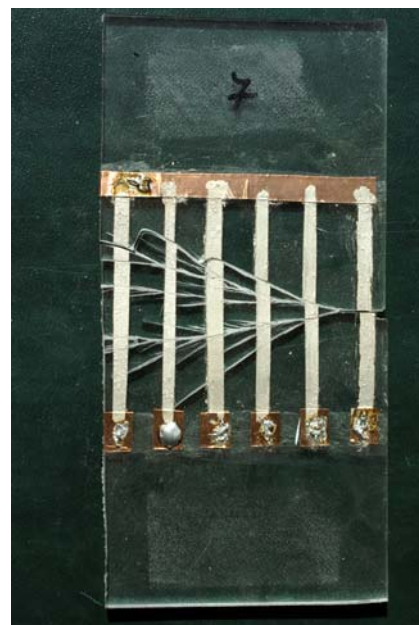


Рис. 5. Образец из ПММА с регистрирующими полосами для измерения скорости (множественное ветвление трещины)

трещины на одном образце. На поверхности разрушения образцов без ветвления трещины обнаружены зеркальная и матовая зоны, которые соответствуют режиму стабильного прямолиней-

ного распространения основной трещины. У образца с ветвлением трещины дополнительно имеется перьевая зона, в которой происходило ветвление трещины. Измерения скорости трещины показали следующее: зеркальная и матовая зоны соответствуют невысоким значениям скорости трещины — 144 – 373 м/с, перьевая зона — 418 – 454 м/с; ветвление трещины произошло при скорости около 500 м/с.

При $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ разрушение происходит при более высоких разрушающих напряжениях $\sigma_p = 20 - 30\text{ МПа}$, при которых получено множественное ветвление трещин. Во всех пяти образцах трещина распространялась от надреза прямолинейно на расстояние 12 – 15 мм до точки ветвления, после которой разрушение происходило путем множественного ветвления и параллельного движения фронта нескольких трещин (рис. 5).

На участке прямолинейного движения трещины зеркальная и матовая зоны имеют очень маленький размер, далее идет перьевая зона, после которой в шероховатой зоне поверхности разрушения находится точка первоначального ветвления трещины и последующих множественных ветвлений. Микроветви, занимающие часть толщины образца и имеющие клиновидную форму, имеются до и после точек ветвления основной трещины, механизм образования микроветвей и ветвления главной трещины одинаков.

Измерение скорости в зеркальной, матовой и перьевой зонах не удалось провести из-за их малой протяженности (0,5 – 1 мм) по сравнению с расстоянием между токопроводящими регистрирующими полосами (12 мм). Первоначальное ветвление трещины произошло при скорости около 750 м/с, а последующие множественные ветвления при параллельном движении фронта нескольких трещин — при скоростях 750 – 920 м/с. Большой разброс измеренных скоростей на этапе множественного ветвления объясняется тем, что при движении фронтов множества трещин, движущихся под различными углами к горизонту, путь каждой из них различен и невозможно установить, какая трещина первой пересекла контрольную линию измерения скорости.

Множественное ветвление с параллельным движением фронтов нескольких трещин (4 – 6 основных трещин без учета микроветвей) при скорости ветвления трещины в данных экспериментах 750 – 920 м/с, согласующейся с литературными данными (500 – 800 м/с) о ветвлении одиночной трещины, служит подтверждением тому, что избыточная энергия, поступающая в вершину трещины, расходуется на создание новых трещин, а не на увеличение скорости. Данные результаты подтверждают предложенную ранее авторами гипотезу физического меха-

низма ветвления трещины, где достижение критической скорости V^* для ветвления трещины является достаточным условием, а необходимым условием является превышение потока энергии, поступающей в вершину движущейся трещины, над энергией сопротивления материала росту одиночной трещины G^* .

Разработанная методика экспериментального определения скорости распространения, ветвления трещины показала неплохие результаты на полимерных материалах и должна быть адаптирована для использования на образцах (конструкциях) из стали. Требуется также решение для устранения эффекта «дребезга» контактов при прохождении трещины через токопроводящую линию, что позволит повысить точность измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoffe E. The moving Griffith crack / *Philosophical Magazine*. 1951. N 42. P. 739 – 750.
2. Немец Я., Серенсен С. В., Стреляев В. С. Прочность пластмасс. — М.: Машиностроение, 1970. — 335 с.
3. Финкель В. М. Физика разрушения. — М.: Металлургия, 1970. — 376 с.
4. Ravi-Chandar K. Dynamic fracture of nominally brittle materials / *International Journal of Fracture*. 1998. N 90. P. 83 – 102.
5. Ravi-Chandar K., Knauss W. G. An experimental investigation into dynamic fracture. III. On steady-state crack propagation and crack branching / *International Journal of Fracture*. 1984. N 26. P. 141 – 154.
6. Sharon E., Fineberg J. Microbranching instability and the dynamic fracture of brittle materials / *Physical Review B*. 1996. Vol. 54. N 10. P. 7128 – 7139.
7. Бедий И. Н. Кинетика быстрых трещин и их ветвление: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1990. — 17 с.
8. Наймарк О. Б., Баранников В. А., Давыдова М. М. и др. Динамическая стохастичность и скейлинг при распространении трещины / *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. Вып. 6. С. 67 – 77.
9. Уваров С. В. Экспериментальное исследование эффектов нелинейной динамики распространения трещин: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Пермь, 2000. — 16 с.
10. Kobayashi A. S., Ramulu M. Mechanics of crack curving and branching — a dynamic fracture analysis / *International Journal of Fracture*. 1985. N 27. P. 187 – 201.
11. Даффи А. Р., МакКлур Дж. М., Айбер Р. Дж., Мэсси У. А. Практические примеры расчета на сопротивление хрупкому разрушению трубопроводов под давлением / *Разрушение*. В 7-ми т., Т. 5. — М.: Машиностроение, 1977. С. 146 – 209.
12. Сыромятникова А. С., Алексеев А. А., Левин А. И. и др. Механизмы разрушения полимерного материала при распространении и ветвлении трещины / *Деформация и разрушение материалов*. 2008. № 2. С. 33 – 39.
13. Алексеев А. А., Левин А. И., Сыромятникова А. С. и др. Ветвление трещины при разрушении цилиндрических оболочек из углеродистой стали внутренним давлением / *Деформация и разрушение материалов*. 2008. № 12. С. 33 – 39.
14. Сыромятникова А. С., Алексеев А. А., Левин А. И., Лыглаев А. В. Ветвление трещины в углеродистой стали. Механизмы разрушения / *Деформация и разрушение материалов*. 2009. № 2. С. 25 – 30.
15. Алексеев А. А., Сыромятникова А. С., Большев К. Н. Разрушение твердых тел при быстром распространении и ветвлении трещин. — Lambert Academic Publishing, 2013. — 128 с.

REFERENCES

1. **Yoffe E.** The moving Griffith crack / *Philosophical Magazine*. 1951. N 42. P. 739 – 750.
2. **Nemets Ya., Serensen S. V., Strelyaev V. S.** The strength of plastics. — Moscow: Mashinostroenie, 1970. — 335 p. [in Russian].
3. **Finkel' V. M.** Fracture physics. — Moscow: Metallurgiya, 1970. — 376 p. [in Russian].
4. **Ravi-Chandar K.** Dynamic fracture of nominally brittle materials / *International Journal of Fracture*. 1998. N 90. P. 83 – 102.
5. **Ravi-Chandar K., Knauss W. G.** An experimental investigation into dynamic fracture. III. On steady-state crack propagation and crack branching / *International Journal of Fracture*. 1984. N 26. P. 141 – 154.
6. **Sharon E., Fineberg J.** Microbranching instability and the dynamic fracture of brittle materials / *Physical Review B*. 1996. Vol. 54. N 10. P. 7128 – 7139.
7. **Bedii I. N.** Kinetics of fast cracks and branching: Author's abstract of candidate's thesis. — Kiev, 1990. — 17 p. [in Russian].
8. **Naimark O. B., Barannikov V. A., Davydova M. M., et al.** Dynamic stochasticity and scaling on the propagation of cracks / *Pis'ma Zh. Teor. Fiz.* 2000. Vol. 26. Issue 6. P. 67 – 77 [in Russian].
9. **Uvarov S. V.** Experimental study of the effects of the nonlinear dynamics of crack propagation: Author's abstract of candidate's thesis. — Perm, 2000. — 16 p. [in Russian].
10. **Kobayashi A. S., Ramulu M.** Mechanics of crack curving and branching — a dynamic fracture analysis / *International Journal of Fracture*. 1985. N 27. P. 187 – 201.
11. **Duffy A. R., McClure G. M., Eiber R. J., Massey W. A.** / *Fracture*. Vol. 5 // Edited by H. Liebowitz. — New York: Acad. Press, 1969. P. 159.
12. **Syromyatnikova A. S., Alekseev A. A., Levin A. I., et al.** Mechanisms of fracture of the polymer material in the propagation and branching cracks / *Deform. Razrush. Mater.* 2008. N 2. P. 33 – 39 [in Russian].
13. **Alekseev A. A., Levin A. I., Syromyatnikova A. S., et al.** Cracks branching in the fracture of cylindrical shells made of carbon steel internal pressure / *Deform. Razrush. Mater.* 2008. N 12. P. 33 – 39 [in Russian].
14. **Syromyatnikova A. S., Alekseev A. A., Levin A. I., Lyglaev A. V.** Cracks branching in carbon steel. Mechanisms of fracture / *Deform. Razrush. Mater.* 2009. N 2. P. 25 – 30 [in Russian].
15. **Alekseev A. A., Syromyatnikova A. S., Bol'shev K. N.** Fracture of solids by rapid propagation and branching cracks. — Lambert Academic Publishing, 2013. — 128 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-66-70

УДК (UDC) 620.175.25

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МОМЕНТА КРУЧЕНИЯ ПРИ НАГРУЖЕНИИ МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

© Равиль Валинурович Чурбаев¹, Дмитрий Иванович Вичужанин²

¹ Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: churbaevravit@gmail.com

² Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия.

Статья поступила 23 января 2018 г.

Представлен способ измерения крутящего момента при нагружении материала методом П. Бриджмена. Он заключается в осевом сжатии с большой силой исследуемого образца между двумя пуансонами. Одновременно на сжатый образец дополнительно воздействует один из пуансонов, вращающийся относительно другого. Давление в таких экспериментах может достигать 5 ГПа и более. Поэтому пуансоны изготавливают из закаленной стали или твердого сплава. Предложенное устройство состоит из универсального корпуса, двух пуансонов, преобразовательных модулей, полого цилиндра и упругого тонкого диска. Устройство монтируют на установке сложного нагружения, которая имеет плунжера вращения и осевого перемещения. Пуансоны закреплены в корпусах. В зависимости от условий эксперимента минимальный рабочий диаметр пуансонов (и соответственно исследуемого образца) составляет 5 мм, а максимальный — 15 мм; в особых случаях он может быть более 15 мм. Момент кручения при нагружении исследуемого образца в этом устройстве измеряется преобразовательными модулями. Для повышения чувствительности эти модули вынесены за габариты универсального корпуса и расположены на большом расстоянии от опорных поверхностей устройства. Оригинальное конструктивное исполнение преобразовательного модуля обеспечивает неизменность положения точки действия силы от вращения пуансона в плоскости, перпендикулярной к ее оси. Такая особенность преобразовательного модуля позволяет его тензометрическим резисторам деформироваться упругим сжатием только от силы, вызванной вращением пуансона. Гарантированное исключение нежелательных помех дает возможность качественно измерить момент кручения. Предлагаемое устройство в экстремальных условиях обеспечивает высокую чувствительность и требуемое качество измерения крутящего момента.

Ключевые слова: высокое давление; экстремальное воздействие; момент кручения; метод П. У. Бриджмена; тензометрия; деформация; сжатие.

A DEVICE FOR MEASURING THE TORQUE UPON LOADING THE SUBSTANCE BY THE METHOD OF P. W. BRIDGMAN

© Ravil V. Churbaev¹, Dmitrii I. Vichuzhanin²

¹ Institute of physics metals of the Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, Russia; e-mail: churbaevravit@gmail.com

² Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.

Submitted January 23, 2018.

A method for measuring the torque upon loading of the substance by the method of P. U. Bridgman is presented. The method provides a strong axial compression of the substance between two punches. At the same time, the compressed substance is additionally exposed to an external action resulted from rotation of one plunger relative to another. The pressure in such experiments can reach 5 GPa or more. The punches are made of hardened steel or hard alloy. The proposed device is a simple and holistic mechanism. It consists of a universal shell, shell, two punches, converter modules, a hollow cylinder and an elastic thin disc. The device is mounted on a unit of complex loading which has a plunger of rotation and axial displacement. The punches are fixed in the shells. The working diameter of the punches and, correspondingly, of the test sample, depending on the experimental conditions, ranges from 5 to 15 mm. In special cases the diameter can be more than 15 mm. The torque of loaded sample in this device is measured by transducing modules. To increase the sensitivity, the transducing modules are placed beyond the universal shell and are located far from the supporting surfaces of the device. The original design of the transducing module ensures the independence of the force point from the rotation of the punch in the plane perpendicular to the force axis. This feature of the transducing module provides deformation of tensometric resistors under the impact of elastic compression only

from the force resulted from the punch rotation. The guaranteed elimination of undesirable interferences allows a qualitative measuring of the torque. The proposed device provides high sensitivity under extreme conditions and desired quality of torque measurements.

Keywords: high pressure, extreme impact, torque, method of P. W. Bridgman, strain gauge measurements, deformation, compression.

Многообразие характера поведения материала, обнаруженное при механическом воздействии на него в условиях высокого давления, по-прежнему вызывает интерес ученых к подобным исследованиям. Одним из способов такого воздействия на образец, впервые использованным Перси Уильямс Бриджменом [1], можно считать его осевое сжатие с очень большой силой между вращающимися относительно друг друга пуансонами высокого давления. Давление в таких экспериментах может достигать 5 ГПа и более.

Высокие давления получают с помощью пуансонов из закаленной стали или твердого сплава, которые закрепляют в среднем цилиндре, наковальне и поршне вдоль их общей оси. Этот способ нередко используют исследователи [2 – 5] и в научных публикациях упоминают его как метод П. У. Бриджмена.

П. У. Бриджмен использовал устройство, состоящее из трех цилиндров: средний цилиндр, вращающийся вокруг своей оси, сжимался между неподвижным цилиндром — наковальней и подвижным в осевом направлении цилиндром — поршнем. Такое конструктивное исполнение устройства позволяет проводить на нем эксперименты, используя лишь простой пресс; механизм для вращения среднего цилиндра может быть установлен независимо от прессы. Важно, чтобы все три цилиндра имели общую ось симметрии, а их поверхности контакта с исследуемым образцом были перпендикулярны этой оси. Для проведения эксперимента одновременно использовали два образца в виде тонких дисков. Один из образцов устанавливали между поршнем и средним цилиндром, а второй — между средним цилиндром и наковальней.

В устройстве П. У. Бриджмена для исключения возможности выталкивания среднего цилиндра из зоны нагружения использован специальный механизм — узел трения. Он удерживает средний цилиндр на наковальне и поршне, снижая величины перекоса и смещения относительно единой оси симметрии.

П. У. Бриджмен с помощью такой установки изучил механические свойства многих металлов и сделал полезные выводы. Полученные данные способствовали дальнейшим исследованиям особенностей механического поведения различных металлов и сплавов. Для этого используют установки как с двумя, так и с тремя пуансонами.

В работе [8] описано устройство с двумя пуансонами для измерения момента кручения в процессе нагружения материала методом П. У. Бриджмена. Конструкция этого измерительного устройства требует центрирующих колец. К недостаткам устройства следует отнести его существенное биение — до 0,03 мм, сниженную жесткость крепления измерительных элементов, повышенные требования к образцам и их размещению относительно оси вращения пуансонов. Для устранения случайных погрешностей конструкции устройства дополнительные упругие элементы закрепляют на его опорных поверхностях.

В настоящее время для синтеза новых материалов и изучения материалов, обладающих специфическими свойствами, необходима техника, обладающая высокими чувствительностью и качеством измерения.

В данной работе описано устройство, отвечающее этим требованиям. Оно разработано с учетом геометрии и размеров рабочего пространства установки сложного нагружения (УСН) [9]. УСН оснащена механизмом вращения пуансона, поэтому в течение многих лет используется для исследования различных материалов методом П. У. Бриджмена [6, 7].

Предлагаемое устройство содержит только два цилиндра, поэтому для проведения экспериментов применяют лишь одну пару пуансонов. Его отличительные особенности: датчики вынесены за габариты корпуса и закреплены на большом расстоянии от опорных поверхностей устройства; оригинальное конструктивное исполнение преобразовательного модуля — измерительного датчика. Устройство (рис. 1) состоит из корпуса 3 и универсального корпуса 14, соединенных с плунжерами 1 и 9 установки сложного нагружения [9] и зафиксированных от окружного смещения относительно плунжеров стопорами 2 и 11, пуансонов 15 и 16, преобразовательного модуля 6, полого цилиндра 12 и упругого тонкого диска 13.

Корпус 14 дополнительно зафиксирован от осевого смещения относительно плунжера 9 стопорами 10. Конструкция корпуса 14 и способ его крепления исключают появление нежелательных биений в процессе нагружения материалов между пуансонами 15 и 16. Корпус 14 условно можно разделить на три части — А, В, С. Часть А выполняет функцию крепежной детали. С по-

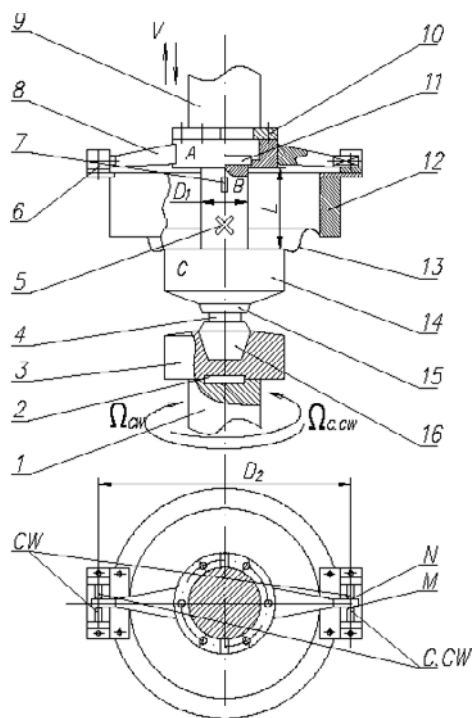


Рис. 1. Схема устройства для измерения силы вращения пуансона 16

мощью нее корпус 14 неподвижно устанавливается на плунжере 9, кроме того, на самой части А закреплены рычаги-консоли 8. Неподвижный по отношению к частям В и С рычаг-консоль 8 на свободном крае имеет двусторонние плоские поверхности параллельные друг другу и оси рычага 8.

Часть В — элемент, который в процессе нагружения образца 4 деформируется упруго. Она имеет форму длинного цилиндра: длина L больше его наружного диаметра D_1 . К поверхности этого цилиндра приклеены чувствительные преобразователи — тензорезисторы 5 и 7, реагирующие на упругие деформации.

Тензорезисторы часто применяют для измерения механических напряжений и деформаций, поскольку они обладают линейной функцией преобразования, имеют малые габариты и массу, простую конструкцию [10, 11]. Их существенным недостатком является низкая чувствительность.

Часть С корпуса 14 и корпус 3 представляют собой короткие массивные цилиндры. Длина цилиндра меньше их наружного диаметра в семь раз. В центре, вдоль оси этих цилиндров, имеются углубления для закрепления в них пуансонов 15 и 16 высокого давления.

Модуль 6 закреплен на полом цилиндра 12 (см. рис. 1) и является измерительным датчиком (рис. 2), преобразующим механические параметры нагружения в электрический сигнал.

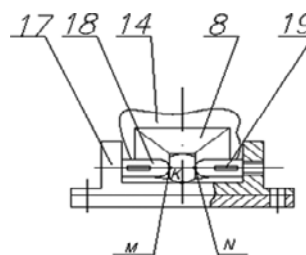


Рис. 2. Схема измерительного датчика — преобразовательного модуля: 8 и 14 — то же, что на рис. 1

Он состоит из корпуса 17, упругого стержня 18 и тензорезисторов 19. Последние приклеены к поверхности стержня 18 таким образом, чтобы их нити были параллельны его оси. Один конец упругого стержня 18 неподвижно закреплен в корпусе 17, а другой — свободен и имеет на торце выпуклую сферическую поверхность.

Цилиндр 12 (см. рис. 1) соединен с частью С корпуса 14 через тонкий диск 13, являющийся пружиной, которая с ничтожно малой силой постоянно прижимает корпус 17 к рычагу 8. Точка К является проекцией линии контакта корпуса 17 и рычага 8. Рычаг 8 неподвижен относительно плунжера 9, поэтому и положение датчика 6 при осевом движении плунжера 9 остается неизменным относительно рычага 8.

Датчик 6 установлен на цилиндре 12 таким образом, чтобы упругие стержни 18 были расположены по обе стороны от рычага 8 (см. рис. 2). Ось упругого стержня перпендикулярна плоской поверхности рычага. Упругий стержень 18 и рычаг 8 находятся в постоянном контакте в точках М и N. В процессе нагружения исследуемого образца положения М и N — точек приложения силы вращения на плоской поверхности рычага 8 — остаются неизменными.

Исследуемый образец 4 сжимается пуансонами 15 и 16. Для этого плунжер 9 перемещается к плунжеру 1, в результате чего в зоне нагружения возникает высокое давление. Тогда плунжер 1, а также и пуансон 15 начинают вращаться по ходу (Ω_{CW}) или/и против хода (Ω_{CCW}) часовой стрелки. Величина силы, необходимая для вращения плунжера 1, зависит от давления, свойств исследуемого материала и характеристик контактных поверхностей в зоне нагружения.

Момент от силы вращения пуансона 16 пытаются повернуть корпус 14 и плунжер 9 в направлении вращения плунжера 1. Согласно конструкции УСН плунжер 9 может перемещаться только в осевом направлении, поэтому и часть А корпуса 14 не совершает никаких других перемещений, кроме осевого. Поэтому от действия момента кручения пуансона 16 поворачивается на некоторый угол часть С, упруго деформируя часть В. Вели-

чина угла поворота части *C* зависит от геометрических размеров, формы и свойств материала части *B*. Длину *L* и наружный диаметр *D*₁ части *B* определяют с учетом несущей способности, устойчивости и необходимости получения как можно большей упругой деформации при меньших величинах момента силы вращения.

При повороте части *C* торец упругого стержня 18, закрепленный на корпусе 17 датчика 6, неизбежно движется к свободному торцу, упертому в плоскую поверхность рычага 8 в точках соприкосновения *M* и *N*. В результате такого действия упругий стержень 18 сжимается. Эта упругая деформация преобразуется тензорезисторами 19 в электрический сигнал. Знак сигнала не зависит от направления вращения пуансона 16, поскольку упругие стержни 18 всегда испытывают только осевое сжатие.

При повороте части *C* вокруг общей оси устройства на некоторый угол нити тензорезистора 19 деформируются больше, чем нити тензорезистора 5, так как *D*₂ > *D*₁. Поэтому при измерении силы кручения пуансона 16 чувствительность датчика 6 выше, чем датчика 5, и контролируется соотношением *D*₂ к *D*₁ и углом расположения тензорезисторов 5 на поверхности части *B* к общей оси устройства. Измерительные характеристики датчиков 5 и датчика, описанного в работе [8], почти аналогичны.

Диаметр *D*₂ может быть достаточно большим, чтобы обеспечить требуемую чувствительность при измерении момента силы кручения пуансона 16. Теоретически датчик 6 можно установить на сколь угодно большом удалении от оси устройства.

Общая высота устройства составляет 352 мм, наружный диаметр цилиндра 12 — 400 мм, расстояние *D*₂ между датчиками 6 — 810 мм, максимальный диаметр рабочей поверхности пуансонов 15 и 16 — 15 мм, а минимальный диаметр — 5 мм. Поэтому в зависимости от условий эксперимента диаметр образца находится в интервале от 5 до 15 мм. В особых случаях максимальные диаметры рабочей поверхности пуансонов, а следовательно, и нагружаемого образца могут быть больше 15 мм.

Исследования проводили на образце из меди марки МВ. Перед началом вращения пуансона 16 образец сжимали пуансонами 15 и 16 давлением 5 ГПа. Давление оценивали как среднее — делением усилия сжатия образца меди на площадь контактируемой поверхности. Среднее напряжение, которое возникает в меди при повороте пуансона 16 на 1,3°, равно 0,47 ГПа. Его оценивали делением момента кручения на пластический полярный момент сопротивления всего поперечного сечения образца.

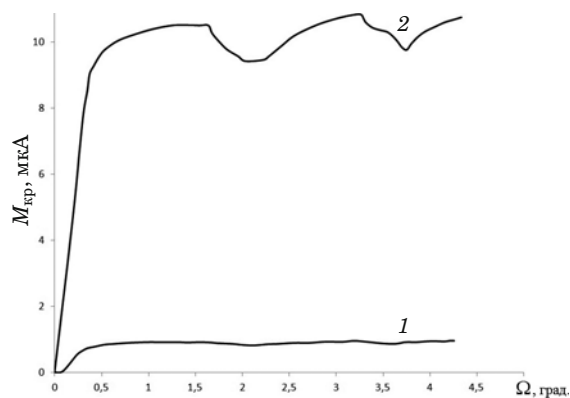


Рис. 3. Зависимость момента вращения пуансона высокого давления 16 от угла его поворота при нагружении меди МВ

Зависимости момента кручения пуансона 16 *M*_{кр} от угла его поворота *Ω*, измеренные датчиками 5 и 6, представлены на рис. 3 кривыми 1 и 2 соответственно.

Кривая 1, полученная датчиком 5, находится ниже кривой 2, записанной с помощью датчика 6. Запись кривых *M*_{кр}(*Ω*) этими датчиками осуществлялась одновременно, что свидетельствует о том, что чувствительность датчика 6 выше, чем датчика 5, в 11,4 раза.

Таким образом, описано устройство, обладающее высокой чувствительностью и обеспечивающее качественное измерение момента кручения в процессе нагружения образца методом П. Бриджмена. Для материалов, находящихся в экстремальных условиях нагружения, высокая чувствительность устройства является значимой характеристикой, позволяющей правильно определить их механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриджмен П. У. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. — М.: Издательство иностранной литературы, 1955. — 444 с.
2. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
3. Алехин В. П. Новая технология получения нанокристаллических материалов / Деформация и разрушение. 2005. № 6. С. 35 – 38.
4. Корзников А. В., Тюменцев А. Н., Дитенберг И. А. О предельных минимальных размерах зерен, формирующихся в металлических материалах, полученных при деформации кручением под давлением / Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 106. № 4. С. 433 – 438.
5. Добаткин С. В., Рохлин Л. Л., Попов М. В., Добаткина Т. В., Никитина Н. И., Тарытина И. Е. Поведение при отжиге стареющих сплавов системы Mg – Sn, подвергнутых интенсивной пластической деформации / Металловедение и термическая обработка материалов. 2009. № 5. С. 18 – 23.
6. Dobromyslov A. V., Churbaev R. V. Synthesis of nanocrystalline and amorphous alloy from elementary powders by intensive plastic deformation under high pressure / International Journal of Modern Physics. 2010. B. 24. N 6. P. 722 – 729.

7. Носкова Н. И., Чурбаев Р. В., Филлипов Ю. И. Нанокристаллические тонкослойные композиционные покрытия: получение, структура и свойства / Изв. вузов. Черная металлургия. 2016. № 4. С. 264 – 270.
8. Иванов С. М., Печина Е. А., Ладьянов В. И., Дорофеев Г. А., Пилыгин В. П., Кузьминых Е. В. Измерение момента кручения в процессе интенсивной пластической деформации в наковальнях Бриджмена / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 7. Ч. 1. С. 49 – 51.
9. Чурбаев Р. В., Колмогоров В. Л., Буркин С. П., Талущ Г. Г. Установка сложного нагружения для исследования материалов при высоких регулируемых давлениях / Заводская лаборатория. 1989. Т. 55. № 9. С. 98 – 99.
10. Методы и средства тензометрии и их применение в народном хозяйстве. Сборник трудов. — М.: Издательство АН СССР, 1989. — 382 с.
11. Электрические измерения / Под ред. А. В. Фремке и Е. М. Душина. — Л.: Энергия, 1980. — 392 с.
4. Korznikov A. V., Tyumentsev A. N., Ditenberg I. A. On the limiting minimum size of grains formed in metallic materials produced by high-pressure torsion / Physics of Metals and Metallography. 2008. Vol. 106. N 4. P. 418 – 423.
5. Dobatkin S. V., Rokhlin L. L., Popov M. V., Dobatkin T. V., Nikitina N. I., Tarytina I. E. Annealing behavior of aging alloys of the Mg-Sn system subjected to severe plastic deformation / Metalloved. Term. Obrab. Mater. 2009. N 5. P. 18 – 23 [in Russian].
6. Dobromyslov A. V., Churbaev R. V. Synthesis of nanocrystalline and amorphous alloy from elementary powders by intensive plastic deformation under high pressure / International Journal of Modern Physics. 2010. B. 24. N 6. P. 722 – 729.
7. Noskova N. I., Churbaev R. V., Fillipov Yu. I. Thin — layer nanocrystalline composite coatings: production, structure and properties/ Steel in Translation. 2016. N 4. P. 264 – 269.
8. Ivanov S. M., Pechina E. A., Lad'yanov V. I., Dorofeev G. A., Pilyugin V. P., Kuz'minykh E. V. Measurements of torque during severe plastic deformation in Bridgman anvil / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 7. Part 1. P. 49 – 51 [in Russian].
9. Churbaev R. V., Kolmogorov V. L., Burkin S. P., Taluts G. G. The mechanism of the complex load for research of materials at adjusted high pressure / Zavod. Lab. 1989. Vol. 55. N 9. P. 98 – 99 [in Russian].
10. Methods and means of strain gauges and their application in the national economy: collections of works. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1989. — 382 p. [in Russian].
11. Electrical measurements / A. V. Fremke, E. M. Dushnin, eds.. — Leningrad: Energiya, 1980. — 392 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Bridgman P. W. Studies in Large Plastic Flow and Fracture. — London – New York: McGraw-Hill, 1952. — 432 p.
2. Valiev R. Z., Aleksandrov I. V. Nanostructured materials obtained by intense plastic deformation. — Moscow: Logos, 2000. — 272 p. [in Russian].
3. Alekhin V. P. New technology for producing the nanocrystalline materials / Deform. Razrush. Mater. 2005. N 6. P. 35 – 38 [in Russian].

СООБЩЕНИЕ ОБ ОШИБКЕ

В перечне авторов статьи «Влияние качества стали на усталостную прочность цельнокатаных колес», опубликованной в № 3 Т. 82 за 2018 г., на стр. 52 допущена опечатка — неверно указано отчество автора.

Следует читать: Светлана Ивановна Губенко, Игорь Александрович Иванов, Дмитрий Павлович Кононов.

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

USING THE RULES OF NATURE TO CREATE THE RULES OF MEASUREMENT



Dr Martin Milton
Director of the BIPM

The International System of Units (SI) is the accepted set of units for all applications of measurement worldwide. Since it was first given the name SI nearly 60 years ago, improvements have been agreed to it whenever it has been possible to exploit advances in measurement technologies to address new requirements.

In November 2018, the General Conference on Weights and Measures is expected to agree one of the most significant changes to the SI which will base it on a set of definitions each linked to the laws of physics. This historic change towards using the laws of nature in the definitions will eliminate the final link between the SI and definitions based on physical artefacts. Following the revisions, the kilogram will be linked to the exact value of the Planck constant rather than the International Prototype of the Kilogram, as sanctioned by the 1st CGPM in 1889.

For over 200 years, a collective ambition for the “metric system” has been to provide universality of access to the agreed basis for worldwide measurements. The definitions expected to be agreed in November will be a further step towards this goal. They are based on the results of research into new measurement methods that have used quantum

phenomena as the basis for standards that are fundamental. Great attention has been paid to ensure that these new definitions will be compatible with the current ones at the time the change is implemented. The changes will be unnoticeable to all but the most demanding users.

Whilst providing the necessary level of continuity for existing users, the changes have the advantage of being able to embrace future improvements in measurement methods to meet the needs of future users because they are based firmly on the laws of physics. The new definitions will use ‘the rules of nature to create the rules of measurement’ linking measurements at the atomic and quantum scales to those at the macroscopic level.

As science and technology progress, the demands for measurements to underpin new products and services will increase. Metrology is a dynamic branch of science and the steps taken by the BIPM and the wider metrology community to advance the SI in 2018 will underpin these requirements and meet these needs for many years to come.



Bureau
International des
Poids et
Mesures

Stephen Patoray
Director of the BIPM

CONSTANT EVOLUTION OF THE INTERNATIONAL SYSTEM OF UNITS (SI)

The theme chosen for World Metrology Day 2018 is Constant evolution of the International System of Units (SI). This evolution is a culmination of many years of work by a large number of dedicated metrologists to determine the best method of redefining several of the base SI units. This revision will not directly impact legal metrology, since users will be able to obtain traceability to the revised SI from the same sources used at present. However, it does mean that there will be a change in the way we define certain units of measurement and, in some cases, how traceability may ultimately be established.

The revised SI will be entirely based on constants of nature. While this may seem to be a big change, it has in fact already happened several times in the recent past, when both the second (1967/68) and the metre (1983) were redefined from being based on the earth's movement and size to being based on atomic and electromagnetic constants.

The significance in this case is that certain concepts that were taught to most of us at school and which were up to now almost carved in stone, may now change. The platinum-iridium (Pt-Ir) prototype that is kept under three locks in a vault near Paris, will go into partial retirement after 137 years of service.

Certainly this will mark the end of an era. The SI started out as the MKS system with human sized standards based on what at that time were considered to be invariants of nature: the rotation of the earth, its size, and a weight originally

derived from a certain amount of water (later agreed on as a specific amount of Pt-Ir). Better measurements proved over time that those invariants were not in fact as invariant as previously thought; that fact, together with the technological advances applied to measurements that have gradually allowed for much more accurate realization of the units, are the main reasons for the change. Now the last of those original standards will be replaced by a definition based on a fundamental constant of nature.

Although 'Le Grand K' is the most famous of the SI artifacts, changes will also happen in other units. The kelvin will no longer depend on a property of water, the ampere will not be based on a definition that is very difficult to realize, and the mole will change to a more practical definition. In addition, the revised definitions of the kilogram, ampere, kelvin and mole will have no impact on the definitions of the second, the metre and the candela.

As stated earlier, we do not expect there to be an impact on legal metrology, but it is a significant change in the thinking and the methods of all of us who have been working with these units for many years.

We invite you to take a few minutes to review the many documents available on the BIPM website related to this topic. We also hope you enjoy celebrating World Metrology Day with us again this year and look forward to once again marking the importance that metrology plays in the activities of our daily life.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-73-77

УДК (UDC) 542.2:004.42

КОМПЬЮТЕРИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ¹

© Владимир Ильич Дворкин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия; e-mail: dvorkin@ips.ac.ru

Статья поступила 16 января 2018 г.

Рассмотрены современное состояние и перспективы компьютеризации лабораторий. В силу экспоненциального роста быстродействия и объема памяти компьютеров, а также их удешевления. Их использование в лабораториях стало обыденным явлением. Помимо программ общего назначения типа Word или Excel широко используются специально разработанные программы. Основными их видами являются LIMS (Laboratory Information Management System, ЛИС) и специализированные компьютерные программы. Каждая LIMS представляет собой единую программу. Специализированных программ в лаборатории может быть несколько, и каждая из них ориентирована на определенный вид деятельности («компьютеризация блоками»); они используются чаще из-за простоты, удобства и низкой стоимости. В России шире всего распространены специализированные программы QControl и DControl. Все виды программ становятся более и более доступными. Компьютеризация затрагивает и метрологические аспекты деятельности лабораторий. Грамотно написанная программа позволяет лабораториям использовать современные подходы (включая сложные статистические расчеты, ведение контрольных карт и т.д.) почти без затрат времени и не имея в штате квалифицированных метрологов и статистиков. По результатам измерений программа рассчитывает результаты анализа (включая градуировку и проверку приемлемости), выполняет контроль стабильности измерений, а также валидацию и верификацию методики. В обозримом будущем компьютеризация охватит почти все лаборатории, причем будут преобладать специализированные программы и простые LIMS. Широкое внедрение метрологических и многих других новаций будет происходить через их включение в компьютерные программы.

Ключевые слова: компьютеризация лабораторий; LIMS; специализированные компьютерные программы.

COMPUTERIZATION OF LABORATORIES. CURRENT STATE AND METROLOGICAL ASPECTS

© Vladimir I. Dvorkin

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the RAS, Moscow, Russia; e-mail: dvorkin@ips.ac.ru

Submitted January 16, 2018.

Current state and prospects of computerization of laboratories are considered. An exponential growth in the speed and storage space of computers, as well as their cheapening obey "Moore's law." The use of computers in laboratories has become commonplace, the corresponding programs are being improved and become more accessible. Programmers have ceased to think about computer speed and memory savings. Operations are executed instantly, and laboratory information gained throughout many years can be saved on a common hard disk. In addition to general-purpose programs such as Word or Excel a number of the software of special duty are developed and widely used: LIMS (Laboratory Information Management System) and special computer programs. Each LIMS is a consistent program. The laboratory may use several special programs, each of them being focused on a certain type of activity ("computerization by blocks"). Those types of programs are used most often because of their simplicity, convenience and low cost. QControl and DControl programs are most common in Russia. All kinds of programs become more and more accessible. Computerization also touches the metrological aspects of the laboratory activity. Correctly written program provides using modern approaches (including complex statistical calculations, Shewhart charts, etc.) almost without special staff training. By entering the results of measurements into the computer and pressing the desired key, the lab technician performs data processing (including calibration and acceptance testing) and control of the stability of measure-

¹ Материал доложен на конференции «175 лет ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и Национальной системе измерений», 14 – 15 июня 2017 г.

ments, and, if desired, validation and verification of the procedure. In the foreseeable future, computerization will cover almost all laboratories, with specialized programs and simple LIMSs prevailing. The widespread introduction of metrological and other innovations will occur through their incorporation into computer programs.

Keywords: computerization of laboratories, LIMS, specialized software.

Компьютеризация наряду с разработкой новых и совершенствованием имеющихся методов измерений является магистральным путем развития лабораторий. С развитием лабораторного дела, включая изменения в метрологических аспектах деятельности лабораторий, меняются и направления компьютеризации как в аппаратном ее оформлении, так и в программном обеспечении. Ранее [1] нами было оценено состояние в этой области на 2008 г. Ниже сделана попытка проанализировать современную ситуацию, а также изложена наша точка зрения на перспективы применения вычислительной техники в аналитических и испытательных лабораториях. При этом мы будем в основном рассматривать компьютерные программы, предназначенные для решения общелабораторных задач, и не будем касаться специализированных метрологических лабораторий (таких, как лаборатории метрологических НИИ).

Для каких целей в лабораториях могут применяться (и применяются) компьютерные программы?

Исходя из природы лабораторных исследований, а также с учетом современных требований к обеспечению их качества [2, 3] можно выделить основные виды лабораторной деятельности, подлежащие компьютеризации:

- управление приборами и получение сигнала (аналитического сигнала в химическом анализе);
- градуировка методик измерений (МИ);
- расчет результатов измерений, включая проверку их приемлемости;

- оценка метрологических характеристик методик при их постановке в лаборатории («верификация»);

- контроль стабильности результатов и другие способы внутрилабораторного контроля;

- регистрация поступающих в лабораторию проб и отслеживание их движения внутри лаборатории;

- подготовка протоколов и передача их заказчикам исследований;

- учет и хранение документов, изменений и дополнений к ним, архивных копий;

- ведение списков заказчиков и субподрядчиков;

- учет реактивов, материалов и стандартных образцов;

- учет и контроль состояния оборудования (средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования), в том числе поверка средств измерений;

- учет сотрудников и слежение за своевременностью повышения ими квалификации;

- регистрация претензий и корректирующих действий, планирование и контроль результатов внутренних проверок и анализа со стороны руководства;

- хранение и печать информации как для использования в самой лаборатории, так и для внешних организаций (например, при аккредитации).

Кроме того, использование компьютеров весьма полезно при расчетах, выполняемых при аттестации методик химического анализа (валидации).

Рассмотрим перечисленные задачи с позиций возможности и полезности их компьютеризации.

Управление приборами и получение сигнала — традиционная сфера применения вычислительной техники. Компьютеризация приборов, включающая в себя управление приборами, регистрацию аналитического сигнала (а также, во многих случаях, расчет результатов измерений) интенсивно развивается. Используются и специализированные чипы и компьютеры, являющиеся неотъемлемой частью приборов и устройств, и обычные персональные компьютеры. Мы не будем их рассматривать.

Градуировка методик выполнения измерений и расчет их результатов, включая проверку приемлемости, во многих случаях компьютеризируются вместе с аналитическим прибором (см. выше). Однако в большинстве лабораторий применяются (и будут применяться в обозримом будущем) методики, в которых по экономическим или другим причинам не используются компьютеризированные приборы. Так обстоит дело, например, с волнометрией. Вычислительная техника при этом нужна для упрощения работы, особенно для реализации различных вариантов используемого при градуировке метода наименьших квадратов. А при проверке приемлемости результатов измерений [3] без компьютера необходимо держать в памяти или рассчитывать стандартное отклонение повторяемости (сходимости) и связанные с ним величины для разных

поддиапазонов определяемых концентраций используемых методик (см. ниже).

Верификацию МИ, контроль их стабильности [3] и другие виды внутрилабораторного контроля [4] практически невозможно выполнять без использования компьютера в режиме реального времени. Помимо достаточно сложных статистических расчетов, при которых необходимо использовать табличные значения статистических функций и приписанные характеристики МИ, необходимо вести множество контрольных карт, при этом отслеживая состояние каждой из них и периодически уточняя контрольные пределы [5]. Попытки делать это вручную (а карты рисовать на миллиметровой бумаге) почти всегда заканчиваются неудачей.

Регистрация поступающих в лабораторию проб, их кодирование, отслеживание движения пробы в лаборатории (особенно когда для ее исследования применяют много разных МИ), подготовка протоколов — не слишком сложные процедуры при их выполнении вручную. Однако применение компьютеров позволяет повысить надежность этих операций (уменьшить число ошибок, происходящих на этапах поступления проб в лабораторию и выписки результатов) и дает огромный выигрыш для интенсивно работающих лабораторий.

Ведение лабораторной документации, связанной с системой качества лаборатории, хранение и печать содержащейся в ней информации также резко усложняются при увеличении размеров лаборатории. В отсутствие компьютеризации основную сложность представляет необходимость централизованного ведения большого числа журналов при децентрализации многих функций (работа с документами, учет реактивов и стандартных образцов, поверка приборов и т.д.). Отдельная проблема — контроль своевременности действий по закупке реактивов, поверке средств измерений, обучению сотрудников и пр. При выполнении современных требований [2, 6], обязательных для аккредитованных лабораторий, объем этой деятельности возрастает, и в крупных лабораториях в отсутствие компьютеризации для этого приходится выделять специальных сотрудников.

Таким образом, практически все виды деятельности современной лаборатории поддаются компьютеризации, и мы видим, что процесс оснащения лабораторий компьютерной техникой идет весьма активно.



Рис. 1. Классификация программ для компьютеризации лабораторий

Каково современное состояние компьютеризации лабораторий?

Важнейшим фактором, определяющим современное положение дел в этой области, является продолжающееся действие «закона Мура» — эмпирического наблюдения, согласно которому число транзисторов на единице площади кремниевого кристалла удваивается каждые два года. Из-за этого происходит экспоненциальный рост быстродействия и объема памяти компьютеров с одновременным их удешевлением. В результате использование компьютеров в лабораториях стало обыденным явлением (стоимость обычного компьютера составляет несколько тысяч рублей, а лабораторную сеть, охватывающую все помещения типичной лаборатории, можно построить за 100 – 300 тыс. рублей, что соответствует цене среднего спектрофотометра).

С другой стороны, программисты перестали думать о быстродействии программ и об экономии памяти. Все операции (расчеты, построение изображений и т.д.) совершаются мгновенно, а лабораторная информация за многие годы работы легко умещается на обычном жестком диске. На первый план выходят используемые в лабораториях программы, практически полностью определяющие стоимость компьютеризации.

Используемые в лабораториях компьютерные программы общего назначения можно условно разделить на три группы (рис. 1):

*LIMS (Laboratory Information Management Systems)*² — программные (иногда — программно-аппаратные) комплексы, каждый из которых пытается охватить все стороны деятельности лаборатории;

специализированные программы, каждая из которых предназначена для решения тех или иных конкретных задач (*компьютеризация*

² В отечественной литературе используются аббревиатуры ЛИС (лабораторные информационные системы) и ЛИУС (лабораторные информационно-управляющие системы).

«блоками»)³. Под блоками здесь понимаются виды деятельности в лаборатории: работа с образцами и генерация протоколов, проведение исследований, ведение документации и т.д.;

«офисные» программы, названные нами так потому, что они либо входят в состав пакета Microsoft Office (Microsoft Corporation, США), наиболее распространенного в России, либо аналогичны им. Так, программу Microsoft Word часто используют при подготовке протоколов исследований (предварительно создав соответствующие шаблоны), на основе приложений к Microsoft Excel создают мини-программу для ведения контрольных карт и т.д. Рассмотрим достоинства и недостатки каждого класса программ.

LIMS. Общее описание LIMS приведено в стандарте [7]. На рынке представлено несколько десятков подобных программ. В России используются как адаптированные зарубежные LIMS, так и программы отечественной разработки, причем появляются все новые, но все они претендуют на охват всех или большинства вышеперечисленных видов лабораторной деятельности. Поэтому при взаимодействии разных частей программы возникает огромное число связей между ними. Все это не только приводит к очень сложным системам, но даже заставляет использовать специальную терминологию, не используемую обычно в лабораториях [8]. Вследствие этого LIMS, несомненным преимуществом которых является полная или почти полная компьютеризация деятельности лаборатории, имеют существенные недостатки:

высокая начальная стоимость системы (от 2 млн рублей);

необходимость серьезного обучения сотрудников лаборатории, так как обычного владения компьютером на уровне пользователя для работы с программой недостаточно;

необходимость существенной перенастройки программы при изменениях в работе лаборатории, например, при реорганизации или появлении новых методов исследований. При этом необходимо участие специалистов фирмы-производителя, что ведет к дополнительным расходам.

По мнению разработчиков LIMS, высокие затраты на их установку и эксплуатацию могут окупаться (см., например, [9]) за счет следующих факторов:

сокращение персонала за счет более эффективного использования оставшихся сотрудников;

оптимизация использования оборудования.

Кроме того, часто полагают, что при использовании LIMS уменьшается количество ошибок при регистрации данных.

Однако ожидаемой экономии после внедрения LIMS не происходит. В стабильно работающей лаборатории не удается сократить штаты, так как все и так более или менее загружены (а имеющаяся специализация исполнителей не позволяет свободно перебрасывать их с одного вида исследований на другой), а эксплуатация LIMS еще и требует специального персонала. Даже если в результате внедрения LIMS в очень крупных лабораториях и удастся сократить рядового сотрудника, при существующем уровне оплаты труда это практически не влияет на окупаемость системы. Не удастся и уменьшить количество приборов — есть LIMS или нет, измерения все равно надо проводить. Экстренные ситуации успешно разрешаются опытными руководителями без всяких компьютеров. Такая ситуация сохранится и в обозримом будущем.

Отдельно рассмотрим вопрос об ошибках при регистрации результатов измерений. Конечно, при непосредственном подключении всех приборов к LIMS вводить данные вручную не надо. Однако это дорого и не всегда возможно. Кроме того, во многих сферах (например, в фармакологических лабораториях) фиксация первичных результатов измерений на бумаге с «живой» подписью исполнителя обязательна. Поэтому результаты измерений чаще всего вводятся с клавиатуры. Количество ошибок при ручном вводе невелико, и они в большинстве случаев выявляются при проверке приемлемости результатов измерений либо при подготовке протоколов. Таким образом, внедрение LIMS мало влияет на число такого рода ошибок.

Из сказанного понятно, что внедрение LIMS обычно экономически неэффективно. Поэтому реально их использует небольшой процент лабораторий крупных предприятий, которые и оплачивают издержки.

Справедливости ради отметим, что в последнее время на рынке появились простые и недорогие LIMS (см. ниже).

Специализированные программы (компьютеризация «блоками») наиболее распространены. Это либо самостоятельные программы, либо «усеченные» варианты LIMS. Как уже было сказано, эти программы предназначены для компьютеризации лишь части перечисленных выше видов деятельности лабораторий. Конечно, существуют простые программы, решающие узкие задачи (например, расчет градуировочной характеристики или ведение контрольных карт), но они постепенно исчезают. Современная специализи-

³ Иногда специализированные программы этой группы называют также «mini-LIMS», программами типа «Лабораторный журнал» и т.д.

рованная компьютерная программа решает комплекс задач.

Как же устроены современные специализированные программы?

С учетом специфики разных видов деятельности в лаборатории, перечисленных выше, их можно объединить в группы («блоки»), каждая из которых «естественно» компьютеризируется в рамках одной программы (рис. 2). При этом важно удобство использования каждой программы, а не простота ее написания. Стоимость отечественной программы этого класса в настоящее время лежит в диапазоне 50 – 150 тыс. руб. (данные на конец 2017 г.). Рассмотрим программы для каждого блока в общем виде и на примере наиболее распространенных в России программ QControl и DControl.

Блок работы с приборами нет смысла детально обсуждать в данной статье, поскольку соответствующие программы являются составной частью приборов (см. выше).

Блок задач расчета результатов и контроля качества — это в основном работа лаборанта. Такие задачи решаются в программе QControl [10]. Основой ее является электронный лабораторный журнал (рис. 3), в который вводятся первичные данные (например, аналитический сигнал при химическом анализе). Предварительно в программу вводятся все нужные сведения о методиках измерений: способ расчета окончательно приводимого результата, стандартные отклонения повторяемости (сходимости) и воспроизводимости, методы проверки приемлемости результатов и контроля стабильности и т.д. Программа автоматически рассчитывает результаты измерений по формуле либо по градуировочной зависимости, проводит проверку приемлемости и рассчитывает окончательно приводимый результат по ГОСТ Р ИСО 5725 – 2002, выполняет контроль стабильности измерений и т.д. Кроме того, с помощью программы QControl можно проводить и другие расчеты, например, при валидации и верификации МИ.

Задачи, связанные с регистрацией поступающих в лабораторию проб, отслеживанием их движения внутри лаборатории и генерацией протоколов, в большинстве лабораторий решаются отдельной группой или, в маленьких лабораториях, специально выделенным сотрудником. В рамках идеологии специализированных программ для этих целей используется отдельная программа (блок) SControl, взаимодействующая с лабораторным журналом программы QControl. Вместе они представляют собой LIMS.

Отметим, что по цене и простоте использования такая LIMS значительно превосходит классические программы.

Управление аналитическими приборами
и получение аналитического сигнала

РАБОТА С ПРИБОРАМИ

Градуировка
Расчет результатов измерений
Проверка приемлемости результатов
Контроль стабильности результатов
Другие способы контроля
Валидация и верификация методик

РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА (работа лаборанта)

Учет и хранение документов
Ведение области аккредитации
Ведение списков заказчиков и субподрядчиков
Учет реактивов, материалов, стандартных образцов
Учет и контроль состояния оборудования
Учет сотрудников и их обучения
Регистрация претензий и корректирующих действий
Внутренние проверки, анализ со стороны руководства
Печать сведений (например, при аккредитации)
и т.д.

ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Регистрация и отслеживание проб
Генерация протоколов, статистика

РЕГИСТРАЦИЯ ПРОБ И ГЕНЕРАЦИЯ ПРОТОКОЛОВ

Рис. 2. Блоки лабораторной деятельности (задачи, «естественно» решаемые в рамках одной специализированной программы)



Рис. 3. Принципиальная схема Лабораторного журнала программы QControl

Задачи, связанные с ведением (обще-)лабораторной документации, решаются с помощью программы DControl (Document Control). Поскольку эти задачи в основном соответствуют

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 [1], программа имеет несколько разделов, каждый из которых соответствует одному из разделов этого документа. При этом с помощью программы DControl удается решить следующие основные задачи, связанные с документацией:

хранение информации по всем разделам;

контроль своевременности закупок, покупок и профилактики средств измерений, заключения договоров, обучения сотрудников, проверок и т.д.;

печать сведений по всем разделам программы и соответствующие требования вышестоящих и контролирующих организаций и органов по аккредитации и т.д.

Другими словами, на основе программы DControl можно построить систему управления качеством лаборатории. При этом при наличии лабораторной сети работа по различным видам учета легко распределяется среди большинства сотрудников лаборатории, а за руководством остаются организационно-контрольные функции. Нам неизвестны другие программы, специально предназначенные для решения этого блока задач.

«Офисные» программы. Это программы общего назначения. Конечно, они используются в лабораториях для создания текстов, отчетности и т.д., но их применение в значительной степени ограничено наличием программ, специально разработанных для лабораторий.

Компьютеризация и метрологические аспекты деятельности лабораторий

Конечно, компьютеризация затрагивает и метрологические аспекты деятельности лабораторий. Расчет результатов (градуировка и проверка приемлемости с получением окончательно приводимого результата), валидация и верификация МИ, контроль стабильности и другие способы контроля качества измерений намного упрощаются при использовании компьютерных программ. При этом происходит качественный скачок: грамотно написанная программа позволяет лабораториям использовать современные подходы (включая сложные статистические расчеты, ведение контрольных карт и т.д.) почти без затрат времени и не имея в штате квалифицированных метрологов и статистиков. Введя в компьютер результаты измерений и нажав нужную клавишу, лаборант выполняет расчет результатов (включая градуировку и проверку приемлемости) и контроль стабильности измерений, а при желании — валидацию и верификацию методики. Компьютеры также позволяют упростить

слежение за своевременностью поверки средств измерений и их технического обслуживания

Градуировка. Компьютерные программы давно используются для построения градуировочной характеристики. Основным преимуществом при этом является снижение трудоемкости вычислений, объем которых достаточно велик даже в классическом линейном регрессионном анализе с использованием МНК в варианте Гаусса и резко возрастает при использовании взвешенного МНК или при нелинейной градуировке. Использование описанных выше программ в рутинном анализе позволяет легко строить и использовать практически любую описанную в методике градуировочную характеристику.

Расчет результатов измерений, включая проверку их приемлемости. Если методика предусматривает одно измерение, трудоемкость расчета результатов невелика (хотя и в этом случае использование компьютеров весьма полезно). Однако все намного усложняется, когда МИ предусматривает два и более измерения для каждой рутинной пробы: таково большинство современных методик. Современные рекомендации [3] требуют в таких случаях проводить проверку приемлемости, позволяющую избежать влияния грубых промахов на окончательно приводимый результат. Процедура предусматривает на первом этапе сравнение размаха полученной для образца выборки (разности наибольшего $X_{\max}$ и наименьшего $X_{\min}$ результатов измерений) с пределом сходимости методики измерений:

$$X_{\max} - X_{\min} \leq CR_{0,95}(n), \quad (1)$$

где n — объем выборки (число измерений), $CR_{0,95}(n) = f_n \sigma_r$, f_n — «коэффициенты критического диапазона» [2], σ_r — стандартное отклонение повторяемости (сходимости) методики (норматив). Для двух измерений (наиболее частый случай) это неравенство имеет вид:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (2)$$

где $r = CR_{0,95}(2) = 2,77\sigma_r$.

В случае невыполнения неравенств (1, 2) чаще всего выполняются дополнительные измерения, размах получившейся выборки сравнивается с новым $CR_{0,95}(n)$, и в зависимости от результатов сравнения за окончательно приводимый результат принимается либо среднее, либо медиана выборки. Зависимость σ_r (а следовательно, и r) от измеряемой величины почти всегда известна (и приведена в тексте методики). В отечественной практике абсолютное или относительное стандартное отклонение сходимости задается во всем диапазоне значений измеряемой

величины, или в каждом из нескольких поддиапазонов — либо постоянным, либо в виде функции $\sigma_r(X)$.

Однако при практической реализации этих алгоритмов возникает ряд проблем. Лаборант должен помнить или иметь перед глазами значения $CR_{0,95}(n)$, что непросто. Кроме того, когда измеренные значения X оказываются в разных поддиапазонах, нужны дополнительные вычисления [11]. Практика показывает, что без компьютеризации корректная проверка приемлемости (а значит, и расчет окончательно приводимого результата измерений) не выполняется, а с использованием компьютерных программ происходит автоматически и мгновенно (хотя, конечно, дополнительные измерения проводить придется).

Оценка метрологических характеристик методик при их установке в лаборатории («верификация» методик), так же как их валидация в ходе аттестации МИ, требуют громоздких вычислений. Эти процедуры легко выполняются с помощью компьютерных программ, особенно верификация в ходе контроля стабильности [5].

Контроль стабильности измерений с ведением контрольных карт практически невозможен без использования компьютеров. Неудачные попытки заставить лаборатории делать это предпринимались в медицине еще в 1980-е годы, однако реально внедрение этой процедуры стало происходить лишь по мере появления в лабораториях компьютерных программ. При их использовании все происходит автоматически (хотя, конечно, контрольные материалы исследовать надо), и только в случае сбоев решение должен принимать более или менее компетентный сотрудник. Другие способы внутрилабораторного контроля [4] также легко реализуются с помощью компьютерных программ.

Учет и контроль состояния средств измерений значительно облегчается при ведении компьютерного учета: фактически исчезают ситуации с использованием не поверенных по невнимательности средств измерений. При использовании специализированных программ это делается в программах для ведения документации, например, DControl [12].

Таким образом, сложные метрологические процедуры легко и просто реализуются в реальных лабораториях с помощью современных компьютерных программ. При этом от тех, кто их выполняет, не требуется глубоких знаний метрологии и математической статистики: соответствующие алгоритмы и нужные сведения уже заложены в компьютер, и все происходит более или менее автоматически. Конечно, желательно, чтобы в каждой лаборатории был кто-то более

или менее компетентный в этой области, но не более того.

Не все виды метрологической деятельности легко компьютеризировать. Так, оценка неопределенности результатов измерений с использованием «бюджета неопределенностей» плохо поддается компьютеризации. Мы анализировали такую возможность и пришли к выводу, что реально можно компьютеризировать, да и то частично, лишь сложение погрешностей (стандартных неопределенностей) и рисование диаграмм Исикавы — самые простые этапы такой оценки. Все остальное — выявление этапов измерения, вносящих существенный вклад в общую неопределенность, и оценки этого вклада — компьютеризации поддается плохо. Здесь все определяют не сложные расчеты и работа с изображениями, а знания и квалификация специалиста.

Подводя итог, можно сделать вывод, что в обозримом будущем компьютеризация охватит практически все лаборатории. Будут преобладать специализированные программы и недорогие LIMS. Дорогие программы, как и сейчас, будут иметь весьма ограниченное применение.

При этом высокие требования к метрологическому обеспечению выполняемых измерений и ведению лабораторной документации будут выполняться легко и просто. Узкие специалисты по метрологии и обеспечению качества будут исчезать, а широкое внедрение метрологических и других новаций будет происходить через их включение в распространенные компьютерные программы: ведь известно, что легко осваивается то, что просто сделать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин В. И. Компьютеризация при построении системы обеспечения качества аналитических лабораторий: современное состояние и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 12. С. 58 – 63.
2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2012. — 28 с.
3. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
4. РМГ 76–2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 110 с.
5. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. — М.: Изд-во МИТХТ, 2014. — 423 с.
6. Приказ Министерства экономического развития РФ от 30 мая 2014 г. N 326 «Об утверждении Критериев аккредитации ...».
7. ГОСТ Р 53798–2010. Стандартное руководство по лабораторным информационным менеджмент-системам (ЛИМС). — М.: Стандартинформ, 2010. — 72 с.
8. Купечич И. В. Введение в LIMS / Мир компьютерной автоматизации. 2002. № 4. С. 32 – 40.
9. Меркуленко Н. Н. Лабораторные информационные системы LIMS: сб. статей. — М.: ООО «Маркетинг. Информационные технологии», 2006. С. 215 – 219.

10. Р 50.2.003–2002. Рекомендации по метрологии. ГСОЕИ. Внутренний контроль качества результатов измерений. Пакет программ QControl. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000 (с поправкой, опублик. в ИУС № 2, 2003). — 3 с.
11. **Дворкин В. И.** Учет зависимости повторяемости (сходимости) от измеряемой величины при проверке приемлемости / Завод. лабор. Диагн. матер. 2016. Т. 82. № 12. С. 71 – 72.
12. www.qcontrol.ru (дата обращения 15.02.2018).

REFERENCES

1. **Dvorkin V. I.** Computerization in the System of Quality Control of Analytical laboratories: Current State and Prospects / Zavod. labor. Diagn. mater. 2008. Vol. 74. N 12. P. 58 – 63 [in Russian].
2. ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
3. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
4. RMG 76–2014. State system for ensuring the uniformity of measurement. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
5. **Dvorkin V. I.** Metrology and quality assurance of chemical analysis. — Moscow: MITHT, 2014. — 423 p. [in Russian].
6. Order of the Ministry of economic development of FR N 326 [in Russian].
7. ASTM E 1578:2006. Standard guide for laboratory information management systems (LIMS).
8. **Kutsevich I. V.** Introduction to LIMS / Mir Komput. Avtomatiz. 2002. N 4. P. 32 – 40 [in Russian].
9. **Merkulenko N. N.** Laboratory information systems LIMS: collection of articles. — Moscow: ООО “Marketing. Informatsionnye tekhnologii”, 2006. P. 215 – 219 [in Russian].
10. Р 50.2.003–2002. Recommendations on metrology. Statistical system for ensuring the uniformity measurements. Internal quality control of measurement result. Software package “QControl”. — Moscow: Iz-vo standartov, 2000. — 3 p. [in Russian].
11. **Dvorkin V. I.** Consideration for Dependence of the Repeatability (convergence) of the Measured Value in Checking the Acceptability / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 12. P. 71 – 72 [in Russian].
12. www.qcontrol.ru (accessed February 15, 2018).