

№4

2019
Том 85

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
«Заводская лаборатория.
Диагностика материалов».
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

Журнал «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» включен
в список изданий, рекомендованных
ВАК при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2019

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

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

Лицензия на 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 21.04.2019
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ**
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Рудик И. С., Катасонова О. Н., Моходоева О. Б., Марютина Т. А., Спиваков Б. Я., Илюхин И. В.** Разделение Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) методом многоступенчатой экстракции из хлоридных растворов с применением азотсодержащих экстрагентов 5
- Линь К. Н., Дуванова О. В., Никитина С. Ю., Зяблов А. Н.** Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола 11
- Гайдук О. В.** Спектрофотометрическое определение йодата в йодидах щелочных металлов 17

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Сиротинкин В. П., Буш А. А., Спицин А. И., Сегалла А. Г.** Применение профильного анализа дифракционных пиков для определения фазовых соотношений в системе $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ вблизи морфотропной границы 22
- Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С.** Выявление дефектов сплошности в образцах из алюминия магнитоимпульсным методом 28
- Мурашов В. В., Алексахин В. М., Мишуков К. С.** Определение степени полимеризации матрицы полимерного композиционного материала ультразвуковым методом 33

Обмен опытом

- Машкинов Л. Б.** Измерение количества тепла на диатермическом калориметре сжигания без предварительного нагрева калориметрического сосуда 40

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Гринь Е. А., Перевезенцева Т. В., Саркисян В. А.** Трещиностойкость паропроводных центробежно-литых труб из стали 15Х1М1Ф 42
- Сукнёв С. В.** Применение нелокальных критериев для описания разрушения квазихрупкого материала с отверстием при сжатии 50
- Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Абусаиф Н., Стасенко Н. А.** Оценка упругой податливости твердомера при кинетическом индентировании материалов 57

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Хунузиди Е. И.** Вопросы организации внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний в испытательной лаборатории 64

Редакционная коллегия:

Главный редактор

КАРПОВ Юрий Александрович,
академик РАН, ИОНХ РАН
им. Н. С. Курнакова, Москва

БАРИНОВ Сергей Миронович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университета
науки и технологии, Норвегия, Тронхейм

БУБЛИК Владимир Тимофеевич,
профессор докт. физ.-мат. наук, МИСиС,
Москва

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,
акад. РАН, РГУНИГ им. И. М. Губкина,
Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,
профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,
профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета,
ЮАР, Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,
академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,
профессор Университета имени Йосипа
Юрая Штросмайера, Хорватия, Осиек

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

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

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

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

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

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

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф.
докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук
А. М. БОЛЬШАКОВ, 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

2019
VOL. 85

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

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"

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

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,

phone: +7 (499) 135-96-56

e-mail: zavlabor@imet.ac.ru

http://www.zldm.ru

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

Founder

© JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL", 2019

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

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.
Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 21.04.2019
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Rudik I. S., Katasonova O. N., Mokhodoeva O. B., Maryutina T. A., Spivakov B. Ya., Ilyukhin I. V.** Separation of Pt (IV), Pd (II) and Rh (III) from chloride solutions by multistage solvent extraction using nitrogen-containing extractants 5
- Linh C. N., Duvanova O. V., Nikitina S. Yu., Zyablov A. N.** The use of piezosensors for determination of carboxylic acids in the intermediate products of edible ethanol production 11
- Gayduk O. V.** Spectrophotometric determination of iodate in iodides of alkaline metals 17

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Sirotinkin V. P., Bush A. A., Spitsin A. I., Segalla A. G.** The use of the profile analysis of diffraction peaks for determination of the phase relationships in the system $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ near the morphotropic boundary 22
- Pavlyuchenko V. V., Doroshevich E. S.** Detection of integrity defects in aluminum specimens by the magnetic pulse method. 28
- Murashov V. V., Aleksashin V. M., Mishurov K. S.** Determination of the polymerization degree of the matrix of polymer composite material using ultrasonic method 33

Exchange of Experience

- Mashkinov L. B.** Measurement of the amount of heat using a diathermic combustion calorimeter without preheating of the calorimeter vessel in a thermostat 40

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Grin E. A., Perevezentseva T. V., Sarkisyan V. A.** Crack resistance of centrifugal-cast steam pipes made of steel 15Kh1M1F 42
- Suknev S. V.** The use of nonlocal criteria in forecasting fracture of quasi-brittle material with a hole under compression 50
- Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Abusaif N., Stasenko N. A.** Evaluation of the elastic compliance of the hardness tester in kinetic indentation tests 57

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Gusarova S. N., Erokhina Yu. M., Hunuzidi E. I.** Issues of regarding arrangement of intralaboratory quality control of test results 64

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yuri A.,

Academician of RAS, Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru

BARINOV Sergey M.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

DEDOV Alexey G.,

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A.,

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yuri A.,

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

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.ru

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOŽAKH Dražan,

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

KUSELMAN Ilya,

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

MATVIENKO Yuri G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in-Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A.,

corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@igic.ras.ru

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-5-10>**РАЗДЕЛЕНИЕ Pt (IV), Pd (II) И Rh (III) МЕТОДОМ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТОВ**

© Ирина Сергеевна Рудик^{1*}, Олеся Николаевна Катасонова¹,
Ольга Борисовна Моходоева¹, Татьяна Анатольевна Марютина¹,
Борис Яковлевич Спиваков¹, Игорь Викторович Илюхин²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия; * e-mail: rudik-irina.91@ya.ru

² ПАО «ГМК «Норильский никель», Москва, Россия.

*Статья поступила 18 декабря 2018 г. Поступила после доработки 4 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Показана возможность разделения ионов Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) методом жидкостной экстракции из хлоридных растворов во вращающихся спиральных колонках (ВСК). В качестве экстрагентов выбраны наиболее часто используемые в экстракции платиновых металлов реагенты: триоктиламин (ТОА), метилтриалкиламмоний хлорид (МТАА), трибутилфосфат (ТБФ) и относительно новый реагент — N,N,N',N'-тетра-*n*-октилдигликольамид (ТОДГА). Исследована полнота экстракционного извлечения платиновых металлов из индивидуальных и смешанных солянокислых и солевых хлоридных растворов в зависимости от природы и концентрации экстрагента, кислотности анализируемых растворов и других факторов. Определены оптимальные условия количественного извлечения металлов из модельных солянокислых и хлоридных растворов в фазу экстрагента и последующего селективного разделения на стадии реэкстракции. Предложена схема многоступенчатого экстракционного разделения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) с использованием в качестве неподвижной фазы в ВСК 0,05 М раствора МТАА в толуоле. Схема включает извлечение ионов Pd (II) и Pt (IV) из раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻) в органическую фазу при одновременном отделении Rh (III), остающегося в водной фазе, и последовательную реэкстракцию Pd (II) и Pt (IV) из органической фазы 0,01 М раствором тиомочевины в 0,1 М HCl и 1 М раствором тиомочевины в 0,5 М HCl соответственно. Схема опробована при разделении платиновых металлов в технологическом растворе заданного состава. Степень извлечения металлов после экстракции 0,05 М раствором МТАА в толуоле и последовательной реэкстракции растворами тиомочевины составила: для родия (III) — 99,5 %, палладия (II) — 99,9 %, платины (IV) — 97,4 %. Выделенные водные фракции родия и платины после выхода из колонки не содержали примеси других платиновых металлов. В водной фракции палладия содержание платины составило 0,5 %.

Ключевые слова: платиновые металлы; экстракция; вращающиеся спиральные колонки; четвертичные аммониевые основания; реэкстракция.

SEPARATION OF Pt (IV), Pd (II) AND Rh (III) FROM CHLORIDE SOLUTIONS BY MULTISTAGE SOLVENT EXTRACTION USING NITROGEN-CONTAINING EXTRACTANTS

© Irina S. Rudik^{1*}, Olesya N. Katasonova¹, Olga B. Mokhodoeva¹,
Tatyana A. Maryutina¹, Boris Ya. Spivakov¹, Igor V. Ilyukhin²

¹ V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
* e-mail: rudik-irina.91@ya.ru

² PJSC “MMC “Norilsk Nickel”, Moscow, Russia.

Received December 18, 2018. Revised February 4, 2019. Accepted February 25, 2019.

The possibility of Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) separation from chloride solutions by solvent extraction in rotating coiled columns (RCC) is demonstrated. The reagents most frequently used in extraction of plati-

num metals were selected as extractants: trioctylamine (TOA), methyltrialkylammonium chloride (MTAA), tributylphosphate (TBP), N, N, N', N'-tetra-*n*-octyldiglycolamide (TODGA). The completeness of extraction of the platinum group metals from individual and mixed hydrochloric acidic and chloride solutions was studied depending on the nature and concentration of the extractant, acidity of the test solutions and other factors. Optimal conditions for the quantitative extraction of metals from model hydrochloric acidic and chloride solutions and subsequent selective separation at the stripping stage are specified. A scheme of multistaged extraction separation of Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) from chloride solutions using a 0.05 M solution of MTAA in toluene as a stationary phase in RCC is proposed. The scheme includes extraction of Pd (II) and Pt (IV) ions from a chloride solution (0, 1 M HCl + 30 g/liter Ni^{2+}) into the organic phase with simultaneous separation of Rh(III) remaining in the aqueous phase, and sequential stripping of Pd (II) and Pt (IV) from the organic phase with a 0.01 M solution of thiourea in 0.1 M HCl and a 1 M solution of thiourea in 0.5 M HCl, respectively. The scheme was tested in separation of the platinum group metals from the technological solution of a given composition. The degree of metal extraction with a 0.05 M MTAA solution in toluene and sequential stripping with thiourea solutions is 99.5% for Rh (III), 99.9% for Pd (II), and 97.4% for Pt (IV). The separated water fractions of rhodium and platinum after leaving the column did not contain impurities of other platinum metals whereas the water fraction of palladium contained 0.5% Pt.

Keywords: platinum metals; extraction; rotating coiled columns; quaternary ammonium base; re-extraction.

Введение

Проблема определения и выделения платиновых металлов (ПМ) актуальна и обусловлена тем, что зачастую объектами исследования являются сложные многокомпонентные растворы с низкими концентрациями ПМ и высоким содержанием сопутствующих и матричных компонентов [1, 2]. Жидкостная экстракция является одним из эффективных и широко используемых методов разделения и концентрирования ПМ как в аналитической химии, так и в технологии. Экстракционные методы извлечения комплексов ПМ характеризуются высокой селективностью, возможностью концентрирования элементов из сильно разбавленных растворов, щадящими условиями экстракции, возможностью регенерации экстрагентов [3 – 5].

Для многоступенчатой экстракции используют вращающиеся спиральные колонки (ВСК) [6]. Благодаря конструкции ВСК органическая фаза (неподвижная) двухфазной экстракционной системы удерживается без использования твердого носителя за счет воздействия поля массовых сил при непрерывном прокачивании водной фазы (подвижной) [7]. Доказано, что объем неподвижной фазы, удерживаемый в ВСК, зависит от гидродинамических условий экстракции (скорости прокачивания подвижной фазы F и скорости вращения колонки ω) и физико-химических свойств двухфазных жидкостных систем (межфазного натяжения, разностей плотности и вязкости фаз) [8]. В ВСК возможно непрерывное последовательное проведение процессов экстракции и реэкстракции, что делает метод удобным для практического использования.

К настоящему времени достаточно подробно изучены основные закономерности экстракции комплексов ПМ представителями различных классов экстрагентов: алифатических и аромати-

ческих аминов, солей четвертичных аммониевых оснований, хелатообразующих реагентов, сульфидов и сульфоксидов [1, 3, 9 – 11]. Эффективность применения тех или иных экстрагентов определяется составом водной и органической фаз, содержанием металлов, условиями их разделения, требованиями к чистоте выделяемых компонентов и т.д. При этом необходимо отметить, что реэкстракция ПМ из органической фазы часто затруднена из-за образования в процессе экстракции крайне устойчивых координационных соединений.

Цель настоящей работы — разработка способа разделения Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) методом жидкостной экстракции из модельных хлоридных растворов и технологического раствора заданного состава с применением ВСК.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. В качестве экстрагентов использовали: МТАА (метилтриалкиламмоний хлорид, Adogen 464, 98 %, MERCK, Германия); ТОА (триоктиламин, 98 %, MERCK, Германия); ТБФ (трибутилфосфат, 99 %, Acros Organics, Германия); ТОДГА (N,N,N',N'-тетра-*n*-октилдигликольамид, 99 %, Kozempel laboratory, Чехия). Экстрагенты разбавляли толуолом (осч) или хлороформом (осч) до заданных концентраций (0,01, 0,05, 0,1 моль/л).

Модельные растворы ПМ готовили из их солей PdCl_2 (ч), $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в соответствии с методикой [12]. Концентрация ПМ в солянокислых (0,1 – 6 М HCl) и хлоридных (0,1 М HCl + 30 г/л Cl^-) растворах составляла: 20 мкг/мл Pd (II), 5 мкг/мл Pt (IV), 3 мкг/мл Rh (III). Технологический раствор заданного состава представлял собой хлоридный раствор (0,1 М HCl + 30 г/л Cl^-) со следующим содержа-

нием ПМ: 1773 мкг/мл Pd (II), 372 мкг/мл Pt (IV), 36,8 мкг/мл Rh (III).

Для реэкстракции ПМ из органической фазы применяли водные растворы азотной кислоты (осч), гидроксида аммония (осч), хлорида аммония (ч), тиомочевины (Thio) (ч), гидроксида натрия (хч).

Аппаратура. Экстракцию в статическом режиме проводили с помощью лабораторного механического шейкера модели StuartSSL2 (Stuart, Великобритания). Для разделения фаз использовали центрифугу CM-6MT (ELMI, Латвия).

Концентрирование и разделение ПМ в динамическом режиме осуществляли в планетарной центрифуге «Спринг-3М», оснащенной ВСК (Институт аналитического приборостроения, г. Санкт-Петербург) [13]. ВСК представляет собой тефлоновую трубку с внутренним диаметром 1,6 мм и толщиной стенки 0,75 мм, намотанную в виде однослойной спирали на жесткий сердечник. Внутренний объем колонки составляет 16 мл, объем каждого из подводящих путей — 2 мл. Растворы ПМ, экстрагентов и реэкстрагентов подавали в ВСК с помощью перистальтического насоса Masterflex (Великобритания).

Техника эксперимента. Экстракцию и реэкстракцию ПМ в статическом режиме проводили при комнатной температуре в полипропиленовых пробирках объемом 50 мл при соотношении водной и органической фаз $V_{\text{в}}:V_{\text{о}} = 1:1$, общий объем которых не превышал 20 мл. Время контакта фаз составляло 15 мин. Водную фазу анализировали на содержание металлов.

При проведении экспериментов в динамическом режиме ВСК заполняли последовательным введением: 4 мл холостого раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻), 10 мл раствора экстрагента в толуоле, 6 мл холостого раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻). Затем колонку приводили в движение и вращали с постоянной скоростью $\omega = 600 \text{ мин}^{-1}$, удерживая неподвижную фазу (экстрагент) в колонке, в то время как подвижную фазу (водные растворы ПМ или реэкстрагенты) прокачивали через колонку с постоянной скоростью потока $F = 0,65 \text{ мл/мин}$. Каждые 10 мл подвижной фазы отбирали в отдельные фракции для анализа на содержание металлов.

Определение металлов в растворе до и после экстракции/реэкстракции осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) с использованием масс-спектрометра Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженного двухходовой стеклянной распылительной камерой, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой.

Обсуждение результатов

В целях определения оптимальных условий разделения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) в ВСК изучено поведение ПМ при экстракции из многокомпонентных модельных растворов в статическом режиме. В качестве экстрагентов выбраны наиболее часто используемые в экстракции ПМ реагенты: третичный амин (ТОА), соль четвертичного аммониевого основания (МТАА), фосфорсодержащий реагент (ТБФ), реагент класса дигликолямидов (ТОДГА).

Экстракция ПМ в статическом режиме. Исследована экстракция ПМ из индивидуальных и смешанных солянокислых и хлоридных растворов в зависимости от природы и концентрации экстрагента и состава водного раствора. Предварительно показано, что в толуоле и хлороформе значения степени извлечения металлов при прочих равных условиях достаточно близки. Для последующих экспериментов использовали толуол — один из наиболее доступных и часто применяемых в экстракции платиновых металлов растворитель.

На рис. 1 приведены данные по извлечению Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) выбранными экстрагентами из растворов 0,1 – 6 М HCl. Время контакта фаз составляло 15 мин, что соответствует среднему времени контакта фаз в ВСК при скорости прокачивания раствора 0,65 мл/мин.

Как можно видеть, практически количественное извлечение Pd (II) и Pt (IV) может быть достигнуто во всем изученном интервале кислотности при экстракции МТАА и ТОА в толуоле. Использование ТОДГА позволяет извлекать Pt (IV) в широком интервале кислотности. В случае ТБФ степень извлечения Pt (IV) и Pd (II) растет с увеличением концентрации HCl и достигает 95 и 60 % соответственно при концентрации HCl выше 3 моль/л. Извлечение Rh (III) реагентами МТАА, ТОА и ТОДГА с ростом концентрации HCl существенно снижается, при экстракции ТБФ Rh (III) не извлекается во всем интервале кислотности.

Изучено влияние концентрации экстрагента на степень извлечения ПМ из солянокислых растворов. На рис. 2 приведены данные по извлечению Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) 0,01 – 0,1 М растворами МТАА в толуоле при кислотности раствора 0,1 – 6 моль/л HCl.

Видно, что платина экстрагируется количественно при всех изученных концентрациях реагента в широком интервале кислотности раствора. Существенное влияние концентрация реагента оказывает на извлечение родия и палладия: в случае последнего это наиболее заметно в сильноокислых растворах при концентрации экстрагента 0,01 моль/л. Аналогичные данные

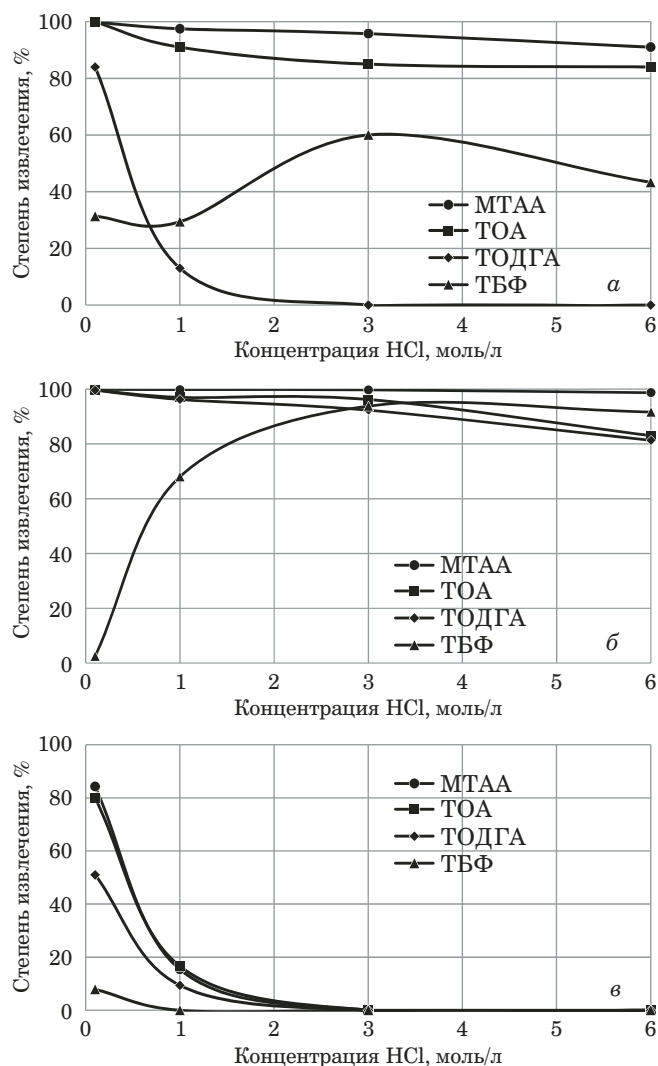


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Pd (II) (а), Pt (IV) (б), Rh (III) (в) различными экстрагентами (0,05 моль/л) от кислотности раствора

получены для реагентов ТОА и ТОДГА. Таким образом, для экстракции выбрана концентрация реагента 0,05 моль/л.

Влияние избытка хлорид-ионов на экстракцию ПМ изучено на примере раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻) при совместном присутствии Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) и использовании 0,05 М растворов МТАА, ТОА и ТОДГА в качестве экстрагентов (см. таблицу).

Наблюдаемое резкое снижение степени извлечения Pt (IV) и Pd (II) реагентом класса дигликолямидов свидетельствует об анионообменном механизме извлечения металлов данным экстрагентом и высоком конкурирующем влиянии хлорид-ионов. При экстракции растворами МТАА и ТОА в присутствии Cl⁻-ионов наблюдается подавление экстракции Rh (III), при этом Pt (IV) и Pd (II) экстрагируются практически количественно. Таким образом, для экстракционного извлечения Pt (IV) и Pd (II) из хлоридного раствора (0,1 М HCl + 30 г/л NaCl) наиболее перспективно использование 0,05 М растворов МТАА и ТОА в толуоле. При количественной экстракции Pt (IV) и Pd (II) в раствор экстрагента Rh (III) в данных условиях остается в исходном водном растворе. Таким образом может быть достигнуто отделение Rh (III) от Pt (IV) и Pd (II).

Реэкстракция ПМ в статическом режиме. Полнота реэкстракции платины (IV) и палладия (II) из органической фазы изучена с использованием различных водных растворов. В качестве реэкстрагентов использовали солянокислые растворы тиомочевины, аммиачный буферный раствор (рН 10), растворы азотной кислоты и гидроксидов аммония и натрия. Согласно полученным

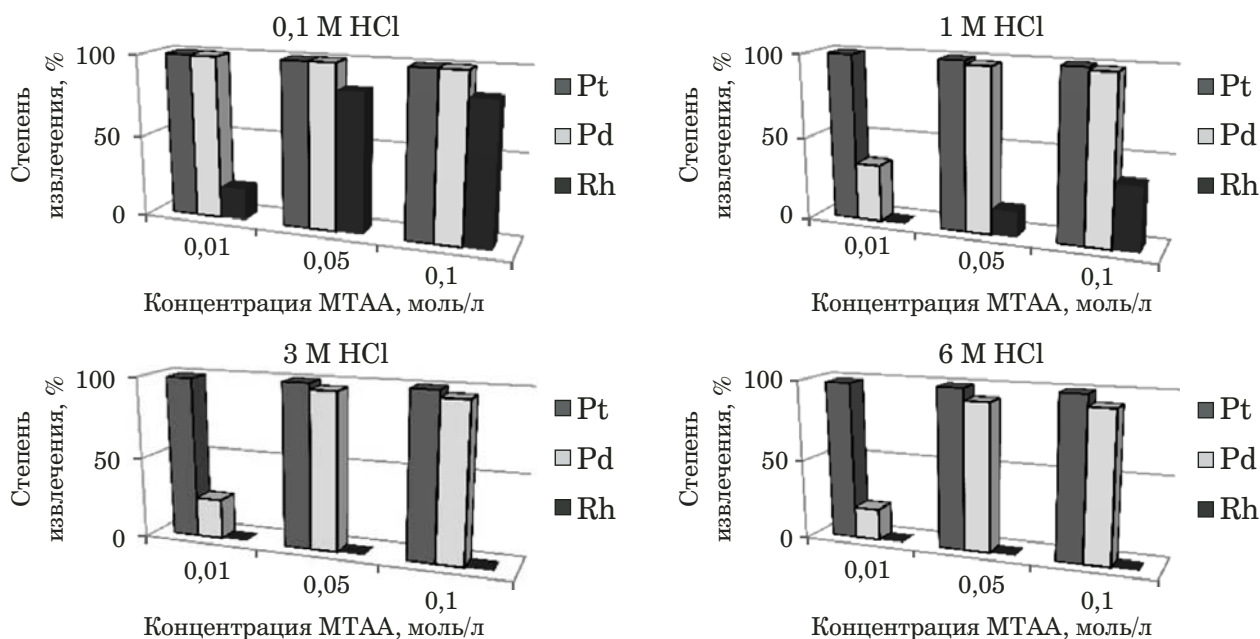


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) от концентрации МТАА в толуоле

данным для реэкстракции Pt (IV) и Pd (II) наиболее эффективно использование растворов тиомочевина. При этом степень извлечения ПМ существенно зависит от концентрации тиомочевина: палладий (II) реэкстрагируется при более низких концентрациях (0,01 М Thio в 0,1 М HCl) и может быть отделен от платины (IV), для извлечения которой требуются более концентрированные растворы тиомочевина (1 М Thio в 0,5 М HCl). При высоких концентрациях металлов их количественная реэкстракция достигается в несколько ступеней, что легко реализуемо при использовании ВСК. Кроме того, применение ВСК позволяет проводить процесс последовательной и непрерывной реэкстракции металлов, что значительно повышает эффективность их разделения.

Экстракция и реэкстракция ПМ в динамическом режиме. Данные, полученные в статическом режиме, позволили определить условия для экстракционного разделения комплексов ПМ в хлоридных растворах заданного состава с применением ВСК. На стадии экстракции ПМ из хлоридного раствора в 0,05 М МТАА или 0,05 М ТОА в толуоле происходит отделение Rh (III), который не экстрагируется и полностью остается в водной фазе. Pt (IV) и Pd (II) количественно переходят в органическую фазу (раствор МТАА или ТОА), из которой могут быть последовательно реэкстрагированы растворами тиомочевина различной концентрации.

Использование в качестве экстрагента 0,05 М раствора МТАА в толуоле в условиях ВСК с последующей реэкстракцией ПМ водными растворами тиомочевина позволило разделить Pd (II), Pt (IV) и Rh (III). Степень извлечения металлов из хлоридного раствора составила: для Rh (III) — 99,6 %, Pd (II) — 99,9 %, Pt (IV) — 97,0 %. Полученные водные фракции Pt (IV) и Rh (III) не содержали примеси других ПМ. В водной фракции Pd (II) примесь Pt (IV) по отношению к общему содержанию обоих металлов во фракции составила менее 0,5 %.

В случае применения в качестве экстрагента 0,05 М раствора ТОА в толуоле степень извлечения металлов по отношению к их исходному количеству составила: для Rh (III) — 99,0 %, Pd (II) — 90,7 %, Pt (IV) — 80,0 %. По сравнению с экстракцией четвертичными аммониевыми основаниями при использовании ТОА в реэкстрактах индивидуально выделенных металлов увеличивается содержание других ПМ: до 8,8 % Pt для фракции Pd и до 5,6 % Pd для фракции Pt. В целом полученные экспериментальные данные для реагентов ТОА и МТАА близки, однако при экстракции третичными аминами наряду с ионными ассоциатами возможно образование координатно-сольватированных комплексов, что

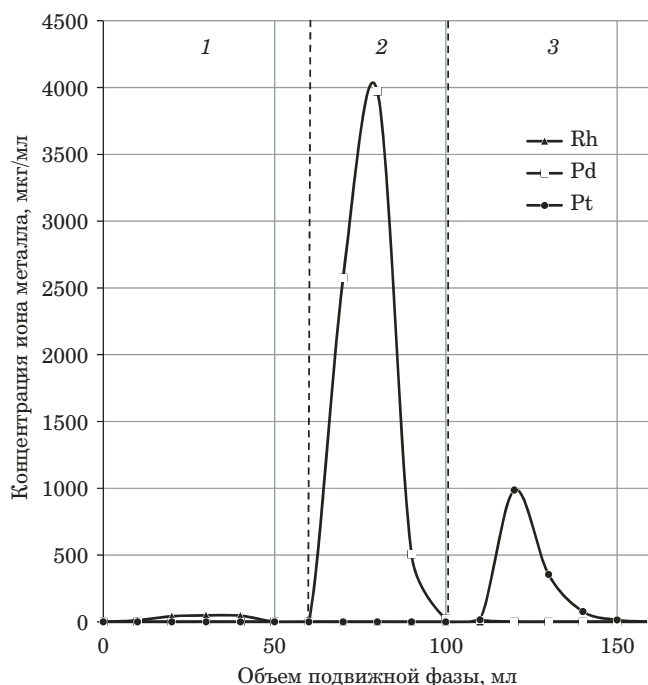


Рис. 3. Разделение Rh (III), Pd (II) и Pt (IV) в ВСК при использовании в качестве неподвижной фазы 0,05 М раствора МТАА в толуоле и подвижных фаз различного состава: 40 мл — 0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻, [Pd]_{исх} = 1773 мкг/мл, [Pt]_{исх} = 372 мкг/мл, [Rh]_{исх} = 36,8 мкг/мл и 20 мл — 0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻ (холостой) (1); 40 мл — 0,01 М Thio в 0,1 М HCl (2); 50 мл — 1 М Thio в 0,5 М HCl (3)

затрудняет реэкстракцию платиновых металлов [14].

На основании полученных экспериментальных данных предложена схема многоступенчатого экстракционного разделения ПМ в хлоридных растворах с использованием в качестве неподвижной фазы в ВСК 0,05 М раствора МТАА в толуоле: 1-я стадия — извлечение ионов Pd (II) и Pt (IV) из хлоридного раствора в органическую фазу при одновременном отделении Rh (III), остающегося в водной фазе; 2-я стадия — реэкстракция Pd (II) из органической фазы 0,01 М раствором Thio в 0,1 М HCl; 3-я стадия — реэкстракция Pt (IV) 1 М раствором Thio в 0,5 М HCl.

Данная схема опробована на примере технологического хлоридного раствора с высоким со-

Значение степени извлечения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) из солянокислых и хлоридных растворов различными экстрагентами (0,05 моль/л)

Металл	0,1 М HCl			0,1 М HCl + 30 г/л Cl ⁻		
	ТОДГА	ТОА	МТАА	ТОДГА	ТОА	МТАА
Pd	84,8	99,9	99,9	13,7	99,6	99,9
Pt	99,6	99,7	99,9	36,5	99,8	99,9
Rh	51,0	80,0	84,3	0	0	0

держанием палладия. Результаты представлены на рис. 3.

Степень извлечения металлов по отношению к их исходному количеству после экстракции раствором МТАА и последовательной реэкстракции растворами тиомочевины составила: для родия (III) — 99,5 %, палладия (II) — 99,9 %, платины (IV) — 97,4 %. Выделенные водные фракции родия и платины после выхода из колонки не содержали примеси других платиновых металлов. В водной фракции палладия примесь платины составила 0,5 %.

Заключение

Таким образом, предложенный способ многоступенчатой жидкостной экстракции в ВСК позволяет извлекать и разделять ПМ из модельных и технологических хлоридных растворов, что может представлять интерес не только для аналитического применения, но и для выделения целевых компонентов при аффинаже ПМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. — М.: КомКнига, 2005. — 592 с.
2. Balserzak M. Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials: A Review / Crit. Rev. Anal. Chem. Vol. 41. N 3. P 214 – 235.
3. Jha M. K., Gupta D., Lee J. C., et al. Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review / Hydrometallurgy. 2014. Vol. 142. P 60 – 69.
4. Bernardis F. L., Grant R. A., Sherrington D. C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / React. Funct. Polym. 2005. Vol. 65. P 205 – 217.
5. Paiva A. P. Recycling of Palladium from Spent Catalysts Using Solvent Extraction: Some Critical Points / Metals. 2017. Vol. 7. Paper 505.
6. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., et al. The use of countercurrent chromatography in analytical chemistry / Afr. J. Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. N 2. P. 355 – 387.
7. Fedotov P. S., Spivakov B. Ya. Hydrodynamic Equilibrium in CCC / Encyclopedia of Chromatography (Ed. Cazes J.). — New York: Marcel Dekker, 2001. P. 414 – 417.
8. Федотов П. С., Кронрод В. А., Марютина Т. А., Спиваков Б. Я. Моделирование механизма удерживания неподвижной фазы во вращающейся спиральной колонке: гидрофобные жидкостные системы / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1. С. 30 – 37.
9. Nguyen T. N., Sonu C. H., Lee M. S. Separation of platinum (IV) and palladium (II) from concentrated hydrochloric acid solution by mixtures of amines with neutral extractants / J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 32. P. 238 – 245.
10. Wei W., Cho C.-W., Kim S., et al. Selective recovery of Au (III), Pt (IV) and Pd (II) from aqueous solution by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336 / J. Mol. Liq. 2016. Vol. 216. P 18 – 24.
11. Чекушин В. С., Борбат В. Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. — М.: Наука, 1984. — 152 с.
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / Под ред. И. И. Черняева. — М.: Наука, 1964. — 340 с.
13. Спиваков Б. Я., Марютина 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.
14. Спиваков Б. Я., Петрухин О. М. Экстракция галогенидных комплексов металлов с позиций координационной химии / Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. С. 245 – 249.

REFERENCES

1. Analytical chemistry of platinum group metals / Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. (Eds.). — Moscow: KomKniga, 2005. — 592 p. [in Russian].
2. Balserzak M. Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials: A Review / Crit. Rev. Anal. Chem. Vol. 41. N 3. P 214 – 235.
3. Jha M. K., Gupta D., Lee J. C., et al. Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review / Hydrometallurgy. 2014. Vol. 142. P 60 – 69.
4. Bernardis F. L., Grant R. A., Sherrington D. C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / React. Funct. Polym. 2005. Vol. 65. P 205 – 217.
5. Paiva A. P. Recycling of Palladium from Spent Catalysts Using Solvent Extraction: Some Critical Points / Metals. 2017. Vol. 7. Paper 505.
6. Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., et al. The use of countercurrent chromatography in analytical chemistry / Afr. J. Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81. N 2. P. 355 – 387.
7. Fedotov P. S., Spivakov B. Ya. Hydrodynamic Equilibrium in CCC / Encyclopedia of Chromatography (Ed. by J. Cazes). — New York: Marcel Dekker, 2001. P. 414 – 417.
8. Fedotov P. S., Kronrod V. A., Maryutina T. A., Spivakov B. Ya. Simulation of the mechanism of liquid stationary phase retention in a rotating coiled column: hydrophilic liquid systems / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 2. P. 145 – 149.
9. Nguyen T. N., Sonu C. H., Lee M. S. Separation of platinum (IV) and palladium (II) from concentrated hydrochloric acid solution by mixtures of amines with neutral extractants / J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 32. P. 238 – 245.
10. Wei W., Cho C.-W., Kim S., et al. Selective recovery of Au (III), Pt (IV) and Pd (II) from aqueous solution by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336 / J. Mol. Liq. 2016. Vol. 216. P 18 – 24.
11. Chekushin V. S., Borbat V. F. Extraction of precious metals by sulfides and sulfoxides. — Moscow: Nauka, 1984. — 152 p. [in Russian].
12. Synthesis of complex compounds of platinum group metals: handbook / I. I. Chernyaev (ed.). — Moscow: Nauka, 1964. — 340 p. [in Russian].
13. 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.
14. Spivakov B. Ya., Petrukhin O. M. Extraction of halide complexes of metals from the position of coordination chemistry / Zh. Neorg. Khimii. 1980. Vol. 25. P. 245 – 249 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-11-16>

ПРИМЕНЕНИЕ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТАХ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОГО ЭТАНОЛА

© Као Ньят Линь^{1*}, Ольга Васильевна Дуванова¹,
Светлана Юрьевна Никитина²,
Александр Николаевич Зяблов¹

¹ Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия; * e-mail: cnlinh0821@gmail.com

² Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия.

*Статья поступила 30 ноября 2018 г. Поступила после доработки 1 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

На поверхностях пьезоэлектрических сенсоров с использованием ароматических соединений синтезированы полимеры сравнения и полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) пропионовой (ПМО-Propionic) и масляной (ПМО-Butyric) кислот методом нековалентного импринтинга. Для оценки способности ПМО карбоновых кислот распознавать целевые молекулы рассчитаны значения импринтинг-фактора и коэффициентов селективности. Установлено, что сенсоры, модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками, обладают высокой селективностью к той кислоте, которая являлась темплатом при их синтезе. Предел обнаружения пропионовой и масляной кислот в растворах составил $7,40 \cdot 10^{-6}$ и $8,81 \cdot 10^{-6}$ г/дм³ соответственно. Правильность определения карбоновых кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезосенсоров проверена методом «введено – найдено». Относительное стандартное отклонение составило менее 10 %. Модифицированные пьезоэлектрические сенсоры апробированы при анализе промежуточных продуктов получения пищевого этанола (бражной дистиллят, эппурат, кубовые жидкости колонн). Проверку правильности определения карбоновых кислот в жидкостях проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического комплекса Agilent Technological 7890B GC Systems. Разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 6 %. Благодаря своим характеристикам модифицированные пьезосенсоры позволяют расширить возможности экспрессного определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта.

Ключевые слова: полимеры с молекулярными отпечатками; пропионовая кислота; масляная кислота; полиимид ПМ; пьезоэлектрический сенсор; этанол.

THE USE OF PIEZOSENSORS FOR DETERMINATION OF CARBOXYLIC ACIDS IN THE INTERMEDIATE PRODUCTS OF EDIBLE ETHANOL PRODUCTION

© Cao Nhat Linh^{1*}, Olga V. Duvanova¹, Svetlana Yu. Nikitina², Alexander N. Zyablov¹

¹ Voronezh State University, Voronezh, Russia; * e-mail: cnlinh0821@gmail.com

² Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia.

Received November 30, 2018. Revised February 1, 2019. Accepted February 25, 2019.

The reference polymers and polymers with molecular imprints of carboxylic acids (MIPs-CA) — propionic (MIP-Propionic) and butyric (MIP-Butyric) acids — were synthesized on the surface of piezoelectric sensors using aromatic compounds by the non-covalent imprinting method. Molecularly imprinted polymer (MIP) is a polymer produced through molecular imprinting, which leaves cavities in the polymer matrix with affinity to a chosen “template” target molecule. The values of the imprinting factor and selectivity coefficients were calculated to assess the ability of MIPs-CA to recognize the target molecules. It is shown that the sensors modified by the molecularly imprinted polymers exhibit high selectivity for the acid that was a template during their synthesis. The detection limits for propionic and butyric acids are 7.40×10^{-6} and 8.81×10^{-6} g/dm³, respectively. Correctness of the carboxylic acid determination in model solutions was verified in the spike/recovery tests. The relative standard deviation is less than 10%. The modified piezoelectric sensors were tested in analysis of the intermediate products of edible ethanol production (distillate of fermentation mixture, epyurat, bottom liquids of columns). The correctness of the determination of carboxylic acids in liquids was evaluated using an Agilent Technological 7890B GC Systems. The differ-

ence in the results of acid determination between both methods (piezoelectric sensor and chromatography-mass spectrometry) does not exceed 6%. The modified piezosensors expand the potential of rapid determination of carboxylic acids in the intermediate products of ethyl alcohol production.

Keywords: molecularly imprinted polymers; propionic acid; butyric acid; polyimide Kapton; piezoelectric sensor; ethanol.

Введение

Ужесточение требований к органолептическим и физико-химическим показателям крепкой алкогольной продукции, недостаточность экспериментальной информации о ее примесном составе обуславливают необходимость разработки новых эффективных методов анализа как ректифицированного этанола, так и побочных и промежуточных фракций спиртового производства. В настоящее время для оценки химического состава технологических этанолсодержащих сред в заводских лабораториях используют методы, основанные на хроматографическом разделении микропримесей. Анализ этанола, водок, дистиллятов и этанолсодержащих отходов спиртового и ликероводочного производства проводят в соответствии со стандартизованными методиками (ГОСТ 32039–2013, ГОСТ 30536–2013, ГОСТ 31684–2012, ГОСТ Р 52363–2005, ГОСТ Р 52473–2005, ГОСТ Р 51698 – 2000), позволяющими определить до 30 конгенов — веществ, образующихся на различных стадиях получения этанола (альдегиды, простые и сложные эфиры, спирты, карбоновые кислоты и кетоны) [1 – 5].

Использование метода газовой хроматографии (ГХ) связано с приобретением дорогостоящего оборудования, стандартных растворов и требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Кроме того, некоторые примеси, отрицательно влияющие на органолептические показатели готовой продукции и вредные для здоровья человека, невозможно определить этим методом (например, содержание органических кислот в некоторых технологических жидкостях ниже чувствительности газового хроматографа). Это ограничивает применение метода ГХ для мониторинга технологических нарушений.

Летучие карбоновые кислоты, сопутствующие этиловому спирту (муравьиная, уксусная, масляная, изомасляная, пропионовая, валериановая, изовалериановая и др.), являются продуктами жизнедеятельности дрожжей и инфицирующих бражку микроорганизмов. Из данного класса соединений только уксусная и угольная кислоты в небольших количествах сообщают ректифицированному спирту приятный привкус. Другие кислоты, как правило, ухудшают органолептические свойства этанола: муравьиная кислота придает ему резкость, пропионовая — горечь, масляная, изомасляная и валериановая — запах пота, жгучесть во вкусе, длительное непри-

ятное «послевкусие» [2]. На содержание кислот в продуктах и полупродуктах спиртового производства существенное влияние оказывают технологические режимы водно-тепловой обработки сырья, брожения, дрожжегенерации, брагоректификации, асептирование оборудования. При нарушениях технологии содержание органических кислот в готовой продукции возрастает. Пропионовая и масляная кислоты являются одними из самых нежелательных примесей пищевого этанола, поскольку даже незначительное количество этих веществ в готовом продукте резко снижает дегустационную оценку алкогольных напитков на его основе. В связи с этим возникает необходимость в разработке простых, надежных и дешевых экспресс-методов контроля содержания данных примесей в технологических средах на различных этапах производства этанола.

Одним из самых современных способов получения информации о качестве анализируемых объектов является использование пьезоэлектрических сенсоров. Пьезосенсоры имеют небольшие размеры и низкую стоимость, обладают высокой чувствительностью и способны работать в жидкостях как в статическом, так и в динамическом режимах. Для повышения селективности пьезосенсоров поверхности их электродов модифицируют различными сорбентами [6, 7]. Для этой цели весьма перспективно применение полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО). Потенциально высокая избирательность ПМО по отношению к органическим соединениям, наряду с другими полезными свойствами (высокая устойчивость к физическим и химическим воздействиям, простота получения, высокая аффинность), открывает широкие возможности применения этих материалов для анализа многокомпонентных систем в спиртовой промышленности [8 – 10].

Цель работы — разработка и апробация пьезоэлектрических сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками для определения пропионовой (Propionic) и масляной (Butyric) кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта.

Экспериментальная часть

Определение карбоновых кислот в производственных жидкостях проводили с использованием установки, представленной на рис. 1, состоящей из подключенного к компьютеру частотоме-

ра АКТАКОМ-АСН-8322, портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора.

В качестве сенсоров использовали пьезокварцевые резонаторы АТ-среза (угол среза — $35^{\circ}25'$) с электродами из серебра, диаметр которых составляет 5 мм, а толщина — 0,3 мм с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц производства ОАО «Пьезокварц» (Москва).

Поверхность электродов модифицировали полимерными покрытиями с молекулярными отпечатками. Для их получения использовали АД-9103 ТУ 6-19-283-85 (ОАО МИПП НПО «Пластик», Москва), который представляет собой полиамидокислоту (ПАК), растворенную в N,N-диметилформамиде. Имидизация ПАК приводит к образованию полиимида ПМ [11, 12].

Полимеры с молекулярными отпечатками карбоновых кислот получали следующим образом. В полимеризационную смесь, содержащую полиамидокислоту в N,N-диметилформамиде, вносили раствор карбоновых кислот в этаноле. Полученную смесь наносили микрошпатель на поверхность электрода пьезосенсора и помещали в сушильный шкаф, где проводили двухступенчатую термоимидизацию: в течение часа при температуре 80 °С (удаление из полимеризационной смеси основной массы растворителя), затем в течение 30 мин при температуре 180 °С (образование имидных связей и удаление остатков воды и растворителя). После завершения процесса образец охлаждали до комнатной температуры. Для удаления молекулы-темплата сенсор помещали в водно-спиртовой раствор на сутки. Полимер сравнения получали в отсутствие молекулы-темплата по аналогичной методике [13 – 17].

В работе использовали следующие сенсоры: модифицированный полимером сравнения (ПС); модифицированный полимерами с молекулярными отпечатками пропионовой (ПМО-Propionic) и масляной (ПМО-Butyric) кислот. Апробацию полученных сенсоров проводили при анализе промежуточных продуктов получения этанола:

бражного дистиллята крепостью 65 % об. (целевой продукт бражной колонны, получаемый при переработке бражки из зернового сырья);

эпюрата крепостью 25 % об. (целевой продукт эпюрационной колонны, получаемый путем ректификации бражного дистиллята);

кубовых жидкостей ректификационной и разгонной колонн (эти жидкости, содержащие следовые количества этилового спирта, используют для технологических целей).

Для построения градуировочной зависимости из стандартных растворов квалификации чда пропионовой (1 г/дм³) и масляной (1 г/дм³) кислот последовательным разбавлением готовили этанольные растворы в диапазоне концентраций

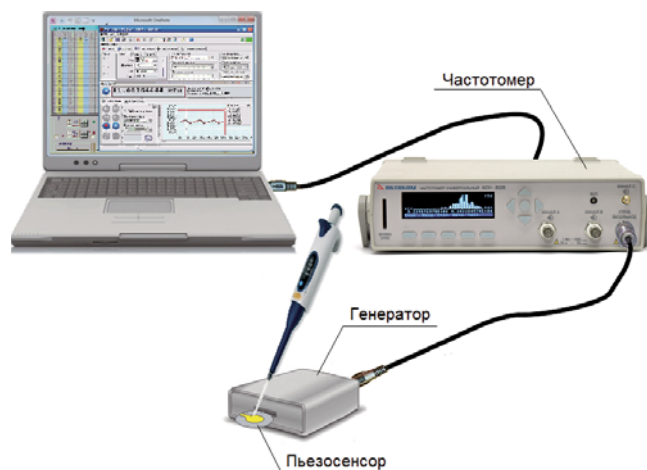


Рис. 1. Установка для определения веществ в растворах пьезоэлектрическим сенсором

$7,4 \cdot 10^{-6} - 0,74$ г/дм³ (для пропионовой кислоты) и $8,81 \cdot 10^{-6} - 0,88$ г/дм³ (для масляной).

Методика анализа. В установке сенсор закрепляли в горизонтальном положении. С помощью частотомера регистрировали показания без нагрузки (на воздухе). Затем наносили холостую пробу (этанол) на электрод микрошпательным объемом 1 мкл, регистрировали сигнал (f_1) в течение 10 с с интервалом 1 с. Этанол удаляли с поверхности электрода фильтровальной бумагой. Затем через 5 – 10 с (когда частота колебаний сенсора вернется к исходному значению «без нагрузки») наносили такой же объем анализируемого раствора и записывали сигнал (f_2). Значение относительного сдвига частоты (Δf) вычисляли по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2,$$

где f_1 — частота колебаний сенсора в холостой пробе, кГц; f_2 — частота колебаний сенсора в анализируемом растворе, кГц [6].

Все измерения проводили, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. После окончания измерений пьезосенсор регенерировали дистиллированной водой, а затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 1 ч.

Для установления возможности пьезосенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками карбоновых кислот, распознавать молекулу-темплат рассчитывали импринтинг-фактор по формуле:

$$IF = \Delta f_{\text{ПМО}} / \Delta f_{\text{ПС}},$$

где $\Delta f_{\text{ПМО}}$ — сигнал пьезосенсора с покрытием с молекулярными отпечатками, кГц; $\Delta f_{\text{ПС}}$ — сигнал пьезосенсора с полимером сравнения, кГц.

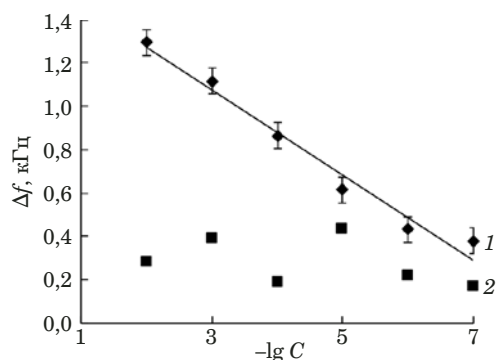


Рис. 2. Зависимость разностной частоты пьезоэлектрического сенсора от логарифма концентрации пропионовой кислоты в спиртовом растворе: 1 — ПМО; 2 — ПС

Коэффициент селективности k полимера с молекулярными отпечатками карбоновой кислоты по отношению к родственными кислотам рассчитывали по уравнению:

$$k = S_1/S_2,$$

где S_1 — коэффициент чувствительности ПМО к посторонней карбоновой кислоте; S_2 — коэффициент чувствительности ПМО к определяемой карбоновой кислоте. Коэффициент чувствительности сенсоров рассчитывали как отношение разностной частоты колебаний сенсора к концентрации определяемого компонента [18].

Проверку правильности определения карбоновых кислот в жидкостях проводили с помощью хромато-масс-спектрометрического комплекса Agilent Technological 7890B GC Systems с масс-селективным детектором Agilent Technological 5977A MSD (по стандартной методике ГОСТ 30418–96), сравнивая концентрации кислот, установленные методом хромато-масс-спектрометрии, и полученные с помощью ПМО-сенсоров.

Таблица 1. Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе ПМО

Определяемое вещество	Сенсор ПМО-Propionic		Сенсор ПМО-Butyric	
	IF	k	IF	k
Пропионовая кислота	3,0	1	0,4	0,15
Масляная кислота	0,03	0,17	9,0	1

Таблица 2. Метрологические характеристики определения карбоновых кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезоэлектрических сенсоров

Сенсор	Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, г/дм ³	$C_{\min}$, г/дм ³	S_r , %
ПМО-Propionic	Пропионовая кислота	$7,40 \cdot 10^{-5} - 0,74$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	5,4
ПМО-Butyric	Масляная кислота	$8,81 \cdot 10^{-5} - 0,88$	$8,81 \cdot 10^{-6}$	3,1

Обсуждение результатов

В ходе работы установлено, что для пьезосенсоров с молекулярными отпечатками карбоновых кислот характерны линейные градуировочные графики (рис. 2). Коэффициенты детерминации составили более 97 %. При этом для сенсора, модифицированного полимером сравнения, линейной зависимости не наблюдается.

Способность ПМО карбоновых кислот распознавать целевые молекулы оценивали с помощью импринтинг-фактора и коэффициента селективности (табл. 1). Как видно из табл. 1, высокие значения IF и k наблюдаются для ПМО-сенсоров при определении той кислоты, которую использовали в качестве темплата при их синтезе.

Метрологические характеристики определения карбоновых кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными ПМО, представлены в табл. 2. Диапазон определяемых концентраций составил $7,40 \cdot 10^{-5} - 0,74$ г/дм³ для пропионовой кислоты и $8,81 \cdot 10^{-5} - 0,88$ г/дм³ — для масляной. Пределы обнаружения карбоновых кислот в растворах равны $7,40 \cdot 10^{-6}$ и $8,81 \cdot 10^{-6}$ г/дм³ соответственно. Относительное стандартное отклонение результатов измерений не превышает 6 %.

Правильность определения карбоновых кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезосенсоров проверена методом «введено — найдено» (табл. 3). Относительное стандартное отклонение составляет менее 10 %.

Проведенные исследования по определению карбоновых кислот в модельных растворах сенсо-

Таблица 3. Результаты определения карбоновых кислот в модельных растворах методом «введено — найдено»

Аналит	C, г/дм ³		S _r , %
	Введено	Найдено	
Сенсор ПМО-Propionic			
Пропионовая кислота	0,74	0,80 ± 0,06	7,5
	0,074	0,075 ± 0,001	1,3
	0,0074	0,0070 ± 0,0004	5,7
Сенсор ПМО-Butyric			
Масляная кислота	0,88	0,90 ± 0,02	2,2
	0,088	0,084 ± 0,004	4,8
	0,0088	0,0085 ± 0,0003	3,5

Таблица 4. Результаты определения карбоновых кислот (г/дм³) в продуктах переработки этанола методом хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС) и с помощью пьезоэлектрического сенсора (ПЭС)

Фракция	Пропионовая кислота			Масляная кислота		
	ВЭЖХ-МС	ПЭС	S_r , %	ВЭЖХ-МС	ПЭС	S_r , %
Бражной дистиллят	0,0040 ± 0,0002	0,0038 ± 0,0002	5,3	0,0825 ± 0,0004	0,0830 ± 0,0005	0,6
Эпюратор	0,0035 ± 0,0002	0,0037 ± 0,0002	5,4	0,0134 ± 0,0003	0,0140 ± 0,0006	4,3
Кубовая жидкость разгонной колонны	0,0028 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0002	3,4	0,0091 ± 0,0002	0,0088 ± 0,0003	3,4
Кубовая жидкость ректификационной колонны (лютер)	0,0025 ± 0,0001	0,0022 ± 0,0003	5,3	—	—	—

рами на основе ПМО позволили апробировать их при анализе промежуточных продуктов получения этанола: бражного дистиллята, эпюратора, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн (табл. 4). Установлено, что разность результатов определения кислот в составе продуктов переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 6 %.

Заключение

На основании результатов работы установлена возможность применения пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных ПМО карбоновых кислот, для определения соответствующих примесей-темплатов. Благодаря своим характеристикам полученные пьезосенсоры позволят расширить возможности экспрессного определения пропионовой и масляных кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта. Модифицированные пьезосенсоры можно установить непосредственно на продуктовых коммуникациях брагоректификационной установки, что позволит контролировать концентрацию примесей в режиме on-line.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects / A. J. Buglass (ed.). — John Wiley & Sons, 2011. — 1204 p.
2. Никитина С. Ю. Схематехника и методики расчета брагоректификационных установок. — Воронеж: ВГАСУ, 2013. — 208 с.
3. Никитина С. Ю., Шахов С. В., Пыльный Д. В. и др. Аналитический контроль качества ректифицированного этанола, водок и спиртовых дистиллятов / Пищевая промышленность. 2018. № 6. С. 57 – 60.
4. Рудаков О. Б., Никитина С. Ю. Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 180 – 196.
5. Савчук С. А., Нужный В. П., Рожанец В. В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. — М.: Ленанд, 2017. — 184 с.
6. Калач А. В., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. — Воронеж: ЛИО, 2011. — 240 с.
7. Зяблов А. Н., Калач А. В., Жиброва Ю. А. и др. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93 – 95.

8. Дмитриенко С. Г., Ирха В. В., Дуйсебаева Т. Б. и др. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 18 – 23.
9. Гендриксон О. Д., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе / Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149 – 192.
10. Лисичкин Г. В., Крутяков Ю. А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998 – 1016.
11. Зяблов А. Н., Говорухин С. И., Дуванова О. В. и др. Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 438 – 441.
12. Семилетова Е. С., Зяблов А. Н., Селеменев В. Ф. и др. Термогравиметрический анализ полимеров / Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 5. С. 734 – 738.
13. Дуванова О. В., Володина Л. В., Зяблов А. Н. и др. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 884 – 890.
14. Володина Л. В., Дуванова О. В., Зяблов А. Н. и др. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 111 – 120.
15. Дуванова О. В., Дашина А. И., Зяблов А. Н. и др. Оценка свойств молекулярно-импринтированных полимеров для определения жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами / Вест. Воронежского гос. аграрного ун-та. 2014. Вып. 3(42). С. 147 – 157.
16. Пат. 137946 РФ. МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др.; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. — № 2013144500/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014. Бюл. № 6.
17. Пат. 138636 РФ. МПК G01N27/406, G01N27/12. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. и др.; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. — № 2013144501/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
18. Основы аналитической химии. Т. 1 / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Академия, 2012. — 384 с.

REFERENCES

1. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects / A. J. Buglass (ed.). — John Wiley & Sons, 2011. — 1204 p.
2. Nikitina S. Yu. Circuitry and the rectification installations calculation methods. — Voronezh: VGASU, 2013. — 208 p. [in Russian].

3. Nikitina S. Yu., Shakhov S. V., Pyl'nyi D. V., et al. Analytical quality control of rectified ethanol, vodka and alcohol distillates / Pishch. Promyshl. 2018. N 6. P. 57 – 60 [in Russian].
4. Rudakov O. B., Nikitina S. Yu. Trends in the analytical quality control of the potable ethanol / Analit. Kontrol'. 2017. Vol. 21. N 3. P. 180 – 196 [in Russian].
5. Savchuk S. A., Nuzhnyi V. P., Rozhanets V. V. Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and beverages made from it. Chromatographic analysis of alcoholic beverages. — Moscow: Lenand, 2017. — 184 p. [in Russian].
6. Kalach A. V., Zyablov A. N., Selemenev V. F. Sensors in the analysis of gases and liquids. — Voronezh: LIO, 2011. — 240 p. [in Russian].
7. Zyablov A. N., Kalach A. V., Zhibrova Yu. A., et al. Determination of glycine in aqueous solutions using a molecularly imprinted polymer-modified piezosensor / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 1. P. 91 – 93.
8. Dmitrienko S. G., Irkha V. V., Duisebaeva T. B., et al. Synthesis and study of the sorption properties of 4-hydroxybenzoic acid-imprinted polymers / J. Anal. Chem. 2006. Vol. 61. N 1. P. 14 – 19.
9. Gendrikson O. D., Zherdev A. V., Dzantiev B. B. Molecularly imprinted polymers and their use in biochemical analysis / Usp. Biol. Khimii. 2006. Vol. 46. P. 149 – 192 [in Russian].
10. Lisichkin G. V., Krutyakov Yu. A. Molecularly imprinted materials: synthesis, properties, applications / Rus. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 10. P. 901 – 918.
11. Zyablov A. N., Govorukhin S. I., Duvanova O. V., et al. Flow-injection determination of valine with piezoelectric sensors, modified by molecular imprinted polymers / Analit. Kontrol'. 2014. Vol. 18. N 4. P. 438 – 441 [in Russian].
12. Semiletova E. S., Zyablov A. N., Selemenev V. F., et al. Thermogravimetric analysis of the polymers / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2012. Vol. 12. N 5. P. 734 – 738 [in Russian].
13. Duvanova O. V., Volodina L. V., Zyablov A. N., et al. Analysis of the morphology of the surface of polymers with molecular imprints of oleic and palmitic acids / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2013. Vol. 13. N 6. P. 884 – 890 [in Russian].
14. Volodina L. V., Duvanova O. V., Zyablov A. N., et al. Analysis of the structure and composition of polymers using molecular imprints of oleic and palmitic acids / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2014. Vol. 14. N 1. P. 111 – 120 [in Russian].
15. Duvanova O. V., Dashina A. I., Zyablov A. N., et al. Evaluation of the properties of molecularly imprinted polymers for determination of the fatty acids in fluids by piezoelectric sensors / Vestn. Voronezh. Gos. Agrar. Univ. 2014. N 3(42). P. 147 – 157 [in Russian].
16. Pat. N 137946 RF. Zyablov A. N., Duvanova O. V., et al., Piezoelectric sensor based on molecularly imprinted polymer for the determination of oleic acid. — N 2013144500/28. Byull. 2014. N 16 [in Russian].
17. Pat. N 138636 RF. Zyablov A. N., Duvanova O. V., et al. Piezoelectric sensor based on molecularly imprinted polymer for the determination of palmitic acid. — N 2013144501/28. Byull. 2014 [in Russian].
18. Fundamentals of analytical chemistry. Vol. 1 / Yu. A. Zolotov (ed.). — Moscow: Akademiya, 2012. — 384 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-17-21>

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДАТА В ЙОДИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Ольга Васильевна Гайдук

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, Украина; e-mail: gayduk@isc.kharkov.com

*Статья поступила 21 ноября 2018 г. Поступила после доработки 21 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Изучены условия взаимодействия йодат-ионов с йодидом и метиленовым голубым в качестве хромогенного реагента. Взаимодействие йодата с избытком йодида зависит от кислотности среды. В разбавленных кислотах реакция IO_3^- с I^- проходит с выделением йода, который окисляет краситель. В результате окислительной деструкции метиленового голубого происходит ослабление окраски реагента, которое пропорционально концентрации йодат-ионов в растворе. Исследованы спектры метиленового голубого, условия окислительно-восстановительного взаимодействия, влияние кислотности среды и концентрации раствора реагента на полноту протекания реакции. Светопоглощение испытуемых растворов измеряли на длине волны 664 нм. Реакция образования свободного йода проходит быстро и количественно при pH 4 – 5. Для создания необходимой кислотности среды использовали 1 М раствор уксусной кислоты. Найдена оптимальная концентрация метиленового голубого. Исследования положены в основу методики определения йодат-ионов в йодидах щелочных металлов. Чтобы предотвратить окисление йодида кислородом воздуха, анализируемые растворы готовили с добавлением ацетата натрия. Для устранения влияния железа (III) использовали пиррофосфат натрия, который следует вводить после подкисления раствора и выделения йода. Правильность методики подтверждена при анализе модельных растворов по схеме «введено — найдено» и реальных образцов способом варьирования навесок. Разработанная методика апробирована при определении йодат-ионов в йодидах цезия и натрия. Относительное стандартное отклонение не превышает 15 %. Предложенная методика позволила увеличить чувствительность определения йодат-ионов в 10 раз по сравнению с ранее применявшейся для этой цели методикой, основанной на образовании йодокрахмального комплекса.

Ключевые слова: йодат-ион; йодид-ион; метиленовый голубой; окисление; йодиды щелочных металлов; спектрофотометрия.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IODATE IN IODIDES OF ALKALINE METALS

© Olga V. Gayduk

State Scientific Institution “STC “Institute for Single Crystals” NAS of Ukraine, Kharkov, Ukraine;
e-mail: gayduk@isc.kharkov.com

Received November 21, 2018. Revised November 21, 2018. Accepted February 25, 2019.

Conditions for interaction of the iodate ions with iodide and methylene blue as a chromogenic reagent were studied. The interaction of iodate with an excess of iodide depends on the medium acidity. In dilute acids, the reaction of IO_3^- with I^- is accompanied with a release of iodine which oxidizes the dye. The observed weakening of the color which is proportional to the concentration of iodate ions in the solution, results from the oxidative destruction of methylene blue. Spectra of methylene blue, conditions of the redox interaction, as well as the effect of the solution acidity and reagent concentration on the completeness of the reaction were studied. The light absorption of the solutions was measured at a wavelength of 664 nm. The reaction of the free iodine formation is rapid and quantitative at pH 4 – 5. The desired acidity of the medium was attained using 1 M solution of acetic acid. The optimal concentration of methylene blue was determined. The results of the study formed a base for developing a technique of iodate ion determination in iodides of alkaline metals. The analyzed solutions were prepared with addition of sodium acetate to prevent iodide oxidation by atmospheric oxygen. To eliminate the interfering effect of Fe (III), sodium pyrophosphate (which should be introduced after acidification of the solution and isolation of iodine) was used. The accuracy of the technique was proved in spike tests on the model solutions and real samples by the method of sample weight variation. The developed technique was tested in determination of the iodate ions in cesium and sodium iodides. The relative standard deviation does not exceed 15%. The sensitivity of the developed technique is 10 times higher compared to the technique based on the formation of an iodine-starch complex.

Keywords: iodate ion; iodide ion; methylene blue; oxidation; iodides of alkali metals; spectrophotometry.

Введение

В монокристаллах галогенидов наиболее опасными являются кислородсодержащие примеси. Их присутствие даже в следовых количествах существенно ухудшает характеристики кристаллов [1 – 3]. При этом важны не только чрезвычайные предосторожности на стадии подготовки сырья, но и последующие операции, в ходе которых происходят многочисленные твердофазные реакции и химические превращения примесей, приводящие к снижению радиационной стойкости и сцинтилляционной эффективности кристаллов [4]. Поэтому задача надежного контроля содержания кислородсодержащих примесей, таких как йодат, в монокристаллах галогенидов щелочных металлов является важной и актуальной для получения кристаллов с заданными свойствами.

Существуют различные химические и инструментальные методы определения оксоанионов йода. Методы фотометрического контроля просты, достаточно чувствительны, не требуют наличия дорогостоящей аппаратуры. Эти методы являются востребованными для лабораторий любого уровня.

В литературе описаны методы, основанные на взаимодействии йодата с синей молибдокремневой кислотой [5] или с некоторыми необратимо окисляющимися редокс-индикаторами: метиловым голубым [6 – 10] или вариаминовым синим [11]. Реакция взаимодействия йодат-ионов с индикаторами замедленна, чувствительность ее невелика. Авторы этих работ оценивали реакционную способность йодат-ионов по отношению к красителям, используя в расчетах относительное количество вступившего в реакцию индикатора: отношение разности оптических плотностей контрольной пробы и исследуемого раствора к оптической плотности контрольной пробы.

Более перспективной для определения оксоанионов йода в йодидах щелочных металлов является реакция йодат-ионов с йодид-ионами с образованием йод-йодидного комплекса I_3^- . Стехиометрия реакции способствует увеличению чувствительности определения.

В работах [12 – 14] использовано собственное поглощение I_3^- . Известен экстракционно-спектрофотометрический метод определения йодата, основанный на образовании ассоциата I_3^- с катионным красителем бриллиантовым зеленым, который экстрагируется четыреххлористым углеродом [15, 16].

При определении йодат-ионов в воде и поваренной йодированной соли в качестве хромоген-

ного реагента используют редокс-индикаторы, такие как метиловый голубой [17, 18], тионин или азурин В [19], малахитовый зеленый [20]. К кислому раствору анализируемого образца добавляют йодид. Выделившийся в результате взаимодействия йодата с избытком йодида йод обесцвечивает индикатор.

Определение йодатов в йодидах щелочных металлов основано на образовании комплексного соединения выделившегося в кислой среде йода с крахмалом [21]. Метод прост и достаточно чувствителен, но на развитие окраски и ее устойчивость в растворе влияют качество крахмала, его концентрация, кислотность раствора, солевой эффект и некоторые другие факторы, которые заметно уменьшают точность измерений.

Наше исследование посвящено разработке надежного чувствительного метода определения микропримеси йодатов в йодидах щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Все используемые в работе реагенты были квалификации не ниже чда. В качестве стандартного использовали раствор йодат-ионов с концентрацией 1 мг/мл, приготовленный растворением в деионизированной воде точной навески йодата калия осч, высушенного в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением в день использования. Использовали $2,5 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор метиленового голубого, 1 М раствор уксусной кислоты и 2 М раствор ацетата натрия. Рабочие 10 %-ные растворы йодидов щелочных металлов готовили с добавлением ацетата натрия до концентрации 0,15 моль/л.

Светопоглощение растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-2000. Для измерения рН использовали иономер И-160.

Обсуждение результатов

Взаимодействие йодата с избытком йодида зависит от кислотности среды. В сильноокислой среде ($\text{pH} < 2$) образуются комплексные ионы I_3^+ , в разбавленных кислотах — I_2 [22, с. 540]. Реакция образования свободного йода проходит быстро и количественно при $\text{pH} 4 - 5$ [22, с. 322]. Для создания необходимой кислотности среды используют хлороводородную кислоту [12], винную кислоту [21] или бифталат калия [22]. Мы получили лучшие результаты при использовании для этой цели 1 М раствора уксусной кислоты. В ходе реакции расходуются H^+ -ионы, поэтому создавали в растворе pH около 3.

Таблица 1. Результаты определения йодат-ионов в модельных смесях CsI по схеме «введено – найдено» ($n = 4$; $P = 0,95$)

Введено IO_3^- , мкг	Найдено IO_3^- , мкг	s_r
1,0	$0,92 \pm 0,15$	0,10
3,0	$3,09 \pm 0,25$	0,05

Таблица 2. Результаты определения йодат-ионов в йодидах щелочных металлов ($n = 3 - 4$; $P = 0,95$)

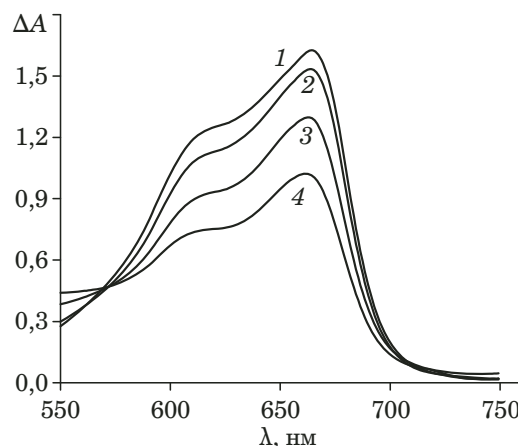
Образец	Навеска образца, г	Найдено IO_3^- , $X \cdot 10^4$, % масс.	s_r
CsI	1,0	1,12	0,10
	0,5	1,05	0,06
CsI	0,5	0,41	0,14
CsI	0,5	0,71	0,07
CsI	0,5	2,08	0,06
NaI	0,5	1,09	0,05

В нейтральной или щелочной среде йодид не окисляется кислородом воздуха, поэтому анализируемый раствор при приготовлении подщелачивали ацетатом натрия до pH 7 – 8, готовили его перед использованием.

В качестве хромогенного реагента мы использовали метиленовый голубой, реакция окисления которого йодом достаточно чувствительна. Спектр поглощения метиленового голубого представлен на рисунке (кривая 1). Выделившийся в кислой среде йод окисляет индикатор, в результате окислительной деструкции красителя происходит ослабление окраски, которое пропорционально концентрации йодата в растворе (см. рисунок, кривые 2 – 4).

Найденная оптимальная концентрация метиленового голубого составила $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Большое значение имеет время приготовления фотометрируемых растворов. Экспериментально установлено, что перед добавлением реагента должно пройти 40 – 60 с, чтобы полностью прореагировал весь йодат, а затем нужно сразу нейтрализовать раствор, чтобы предотвратить окисление йодида кислородом воздуха. Светопоглощение контрольного раствора, не содержащего аналита (A_0), и испытуемых растворов измеряли на длине волны 664 нм относительно воды через 5 – 10 мин после приготовления раствора. Ослабление окраски реагента в результате взаимодействия с выделившимся йодом рассчитывали по формуле: $\Delta A = A_0 - A_{\text{исп}}$. Хотя оптическая плотность растворов со временем несколько уменьшается, значение ΔA остается практически постоянным по меньшей мере в течение 40 мин.



Спектры поглощения метиленового голубого без йодата (1) и с йодатом в концентрации (мкг/мл): 0,04 (2); 0,06 (3); 0,2 (4)

Уменьшение оптической плотности растворов метиленового голубого пропорционально концентрации йодата в интервале 0,02 – 0,2 мкг/мл. Градуировочные зависимости строили с добавлением анализируемого образца, чтобы учесть все процессы, проходящие в растворе. Градуировочный график описывается уравнением: $\Delta A = (2,856 \pm 0,037) c$, величина свободного члена незначима, коэффициент корреляции равен 0,9998.

Проведенные исследования легли в основу разработанной методики определения йодат-ионов в йодидах щелочных металлов. Для устранения влияния железа (III), которое может присутствовать в образце йодида, использовали пиррофосфат натрия в концентрации 0,002 моль/л, который следует вводить после подкисления раствора и выделения йода, так как он повышает pH раствора.

Проверка методики при анализе модельных смесей по схеме «введено – найдено» (табл. 1) и реальных образцов методом варьирования навесок (табл. 2) показала ее правильность и отсутствие значимой систематической погрешности. В табл. 2 приведены результаты определения йодат-ионов в йодидах цезия и натрия.

Заключение

Таким образом, изучены условия взаимодействия йодат-ионов с йодидом и метиленовым голубым, исследования положены в основу методики определения IO_3^- -ионов в йодидах щелочных металлов. Разработанная методика позволила увеличить чувствительность определения IO_3^- в 10 раз по сравнению с ранее применявшейся для

этой цели методикой, основанной на образовании йодокрахмального комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V., et al.** The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation / *Radiat. Meas.* 2007. Vol. 42. P. 839 – 842.
2. **Kudin A. M., Mitichkin A. I., Charkina T. A., et al.** CsI crystals for the mid-IR region / *J. Opt. Technol.* 2007. Vol. 74. N 9. P. 633 – 635.
3. Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение / Под ред. В. В. Гринева — Харьков: ИСМА, 2011. — 320 с.
4. Функциональные материалы для науки и техники: сб. статей / Под ред. В. П. Семиноженко — Харьков: Институт монокристаллов, 2001. — 624 с.
5. **Barzegar M., Khajehsharifi H., Mousavi M. F.** Molybdsilicic Acid Blue as a Novel Reagent for the Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iodate in Table Salt and Water / *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 2003. Vol. 48. N 5. P. 303 – 307.
6. **Наянова Е. В., Сергеев Г. М., Елипашева Е. В. и др.** Избирательное фотометрическое определение низких содержаний оксоанионов хлора, брома и йода в питьевой воде / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2014. Т. 80. № 12. С. 20 – 24.
7. **Наянова Е. В., Елипашева Е. В., Сергеев Г. М. и др.** Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 2. С. 154 – 160.
8. **Наянова Е. В., Елипашева Е. В., Сергеев Г. М. и др.** Фотометрическое редокс-определение оксоформ галогенов с использованием метиленового голубого / *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 2. С. 161 – 168.
9. **Фадеева Е. В., Сергеев Г. М., Елипашева Е. В. и др.** Содержание различных форм йода в бутилированной питьевой воде повседневного употребления и используемой в лечебных целях / *Вода: химия и экология.* 2016. № 8. С. 74 – 81.
10. **Наянова Е. В., Сергеев Г. М., Елипашева Е. В.** Избирательное фотометрическое редокс-определение периодат- и иодат-ионов в бутилированной питьевой воде / *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 3. С. 261 – 265.
11. **Наянова Е. В., Елипашева Е. В., Сергеев Г. М.** Фотометрическое редокс-определение йодат-ионов в бутилированной питьевой воде / *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 5. С. 497 – 501.
12. **Silva R. L. G. N. P., De Oliveira A. F., Neves E. A.** Spectrophotometric determination of iodate in table salt / *J. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9. N 2. P. 171 – 174.
13. **Afkhami A., Madrakian T., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures, based on their reaction with iodide. / *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 1199 – 1202.
14. **Zarei A. R.** Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction / *Журн. аналит. химии.* 2009. Т. 64. № 9. С. 920 – 925.
15. **Niazi S. B., Mozammil M.** Spectrophotometric determination of traces of iodide by liquid — liquid extraction of Brilliant Green — iodine ion pair / *Anal. Chim. Acta.* 1991. Vol. 252. N 1 – 2. P. 115 – 119.
16. **Дрозд А. В., Тишаклова Т. С.** Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии / *Вест. ХНУ. Химия.* 2010. № 895. Вып. 18(41). С. 101 – 106.
17. **Narayana B., Pasha C., Cherian T., et al.** Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as a chromogenic reagent / *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.* 2006. Vol. 20. N 1. P. 143 – 147.
18. **Afkhami A., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate and iodate by a differential kinetic method / *Talanta.* 2001. Vol. 53. P. 815 – 821.
19. **Cherian T., Narayana B.** A facile spectrophotometric method for the determination of iodate in table salt using new chromogenic reagents / *South African J. Chem.* 2007. Vol. 60. P. 8 – 10.
20. **Konkayan M., Limchoowong N., Sricharoen P., et al.** A highly sensitive and selective method for the determination of an iodate in table-salt samples using malachite green-based spectrophotometry / *Anal. Sci.* 2016. Vol. 32. N 1. P. 1231 – 1236.
21. **Манжелей Л. С., Булгакова А. М., Никитина Л. М.** Определение йодатов в йодидах натрия, цезия, кальция и монокристаллах йодидов натрия и цезия, активированных таллием / *Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты: сборник научных трудов. Ч. 2.* — Харьков: ВНИИМ, 1971. С. 146 – 152.
22. **Кольцгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Марсукья Дж.** Объемный анализ. Т. III. — М.: ГНИХЛ, 1961. — 840 с.

REFERENCES

1. **Trefilova L., Grinyov B., Alekseev V., et al.** The reasons the scintillation efficiency decrease of CsI(Tl) crystals exposed by the high-dosed radiation / *Radiat. Meas.* 2007. Vol. 42. P. 839 – 842.
2. **Kudin A. M., Mitichkin A. I., Charkina T. A., et al.** CsI crystals for the mid-IR region / *J. Opt. Technol.* 2007. Vol. 74. N 9. P. 633 – 635.
3. Scintillation materials. Engineering, devices, application / B. V. Grinev (Ed.). — Kharkov: ISMA, 2011. — 320 p. [in Russian].
4. Functional materials for science and technique: Collection of articles / V. P. Seminozhenko (Ed.). — Kharkov: Institut monokristallov, 2001. — 624 p. [in Russian].
5. **Barzegar M., Khajehsharifi H., Mousavi M. F.** Molybdsilicic Acid Blue as a Novel Reagent for the Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iodate in Table Salt and Water / *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 2003. Vol. 48. N 5. P. 303 – 307.
6. **Nayanova E. V., Sergeev G. M., Elipasheva E. V., et al.** Selective photometric determination of low contents of chlorine, bromine and iodine oxoanions in drinking water / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 12. P. 20 – 24 [in Russian].
7. **Nayanova E. V., Elipasheva E. V., Sergeev G. M., et al.** Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for the determination of halogen oxidants / *Analit. Kontrol'.* 2015. Vol. 19. N 2. P. 154 – 160 [in Russian].
8. **Nayanova E. V., Elipasheva E. V., Sergeev G. M., et al.** Photometric redox determination of halogen oxoforms using methylene blue / *Analit. Kontrol'.* 2015. Vol. 19. N 2. P. 161 – 168 [in Russian].
9. **Fadeeva E. V., Sergeev G. M., Elipasheva E. V., et al.** The content of iodine various forms in bottled drinking water for everyday use and used for medicinal purposes / *Voda: Khim. Ékol.* 2016. N 8. P. 74 – 81 [in Russian].
10. **Nayanova E. V., Sergeev G. M., Elipasheva E. V.** Selective photometric redox determination of periodate and iodate ions in bottled drinking water / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 3. P. 248 – 252.
11. **Nayanova E. V., Elipasheva E. V., Sergeev G. M.** Photometric redox determination of iodate ions in bottled drinking water / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 5. P. 573 – 577.
12. **Silva R. L. G. N. P., De Oliveira A. F., Neves E. A.** Spectrophotometric determination of iodate in table salt / *J. Braz. Chem. Soc.* 1998. Vol. 9. N 2. P. 171 – 174.
13. **Afkhami A., Madrakian T., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures,

- based on their reaction with iodide. / *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. 1199 – 1202.
14. **Zarei A. R.** Sequential spectrophotometric determination of trace amounts of periodate and iodate in water samples after micelle-mediated extraction / *Zh. Analit. Khimii.* 2009. V. 64. N 9. P. 920 – 925 [in Russian].
 15. **Niazi S. B., Mozammil M.** Spectrophotometric determination of traces of iodide by liquid – liquid extraction of Brilliant Green – iodine ion pair / *Anal. Chim. Acta.* 1991. Vol. 252. N 1 – 2. P. 115 – 119.
 16. **Drozd A. V., Tishakova T. S.** Spectrophotometric determination of iodate and periodate in the joint presence / *Vest. KhNU. Khimiya.* 2010. Vol. 895. N 18(41). P. 101 – 106 [in Russian].
 17. **Narayana B., Pasha C., Cherian T., et al.** Spectrophotometric method for the determination of iodate using methylene blue as a chromogenic reagent / *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.* 2006. Vol. 20. N 1. P. 143 – 147.
 18. **Afkhami A., Zarei A. R.** Spectrophotometric determination of periodate and iodate by a differential kinetic method / *Talanta.* 2001. Vol. 53. P. 815 – 821.
 19. **Cherian T., Narayana B.** A facile spectrophotometric method for the determination of iodate in table salt using new chromogenic reagents / *South African J. Chem.* 2007. Vol. 60. P. 8 – 10.
 20. **Konkayan M., Limchoowong N., Sricharoen P., et al.** A highly sensitive and selective method for the determination of an iodate in table-salt samples using malachite green-based spectrophotometry / *Anal. Sci.* 2016. Vol. 32. N 1. P. 1231 – 1236.
 21. **Manzheliy L. S., Bulgakova A. M., Nikitina L. M.** Determination of iodates in iodides of sodium, cesium, calcium, and monocrystals of sodium and cesium iodides activated with thallium / *Methods of analysis of high purity halides of alkaline and alkaline earth metals. Part 2.* — Kharkov: VNIIM, 1971. P. 146 – 152 [in Russian].
 22. **Kolthoff I. M., Belcher R., Stenger V. A., Matsuyama G.** Volumetric analys. Vol. III. — New York: Interscience Publishers, Inc, 1957.

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-22-27>

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ВБЛИЗИ МОРФОТРОПНОЙ ГРАНИЦЫ

© Владимир Петрович Сиротинкин¹, Александр Андреевич Буш^{2*},
Александр Игоревич Спицин², Андрей Генрихович Сегалла³

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Москва, Россия; e-mail: sir@imet.ac.ru

² Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия; * e-mail: aabush@yandex.ru

³ НИИ «ЭЛПА», г. Зеленоград, Москва, Россия.

*Статья поступила 18 апреля 2018 г. Поступила после доработки 21 января 2019 г.
Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Представлены результаты определения фазовых соотношений в системе $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \times x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ вблизи морфотропной границы. Проведено рентгенодифракционное исследование керамических образцов для $x = 0,34$ и $x = 0,46$. Профили девяти участков рентгенодифракционных спектров обрабатывали с помощью программы WinFit. В обоих случаях лучшее совпадение с экспериментальными данными фиксировали при введении дополнительных фаз с кубической симметрией. Моделирование полных рентгенодифракционных спектров по методу Ле Бэя показало, что в исследованных образцах присутствуют две фазы: основная — с кубической ($a = 4,0432 \text{ \AA}$) ($x = 0,34$) и тетрагональной ($a = 3,9963 \text{ \AA}$, $c = 4,0580 \text{ \AA}$) ($x = 0,46$) элементарными ячейками и дополнительная. При этом дополнительные фазы, имеющие широкие дифракционные пики, можно рассматривать как кубические (параметры элементарных ячеек: $a = 4,045$ и $a = 4,017 \text{ \AA}$ соответственно).

Ключевые слова: рентгенодифракционное исследование; профиль дифракционных пиков; тройная система $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; фазовый состав; параметры элементарных ячеек.

THE USE OF THE PROFILE ANALYSIS OF DIFFRACTION PEAKS FOR DETERMINATION OF THE PHASE RELATIONSHIPS IN THE SYSTEM $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ NEAR THE MORPHOTROPIC BOUNDARY

© Vladimir P. Sirotinkin¹, Alexandr A. Bush^{2*}, Alexandr I. Spitsin², Andrei G. Segalla³

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;
e-mail: sir@imet.ac.ru

² Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia; * e-mail: aabush@yandex.ru

³ ELPA Research Institute, Zelenograd, Moscow, Russia.

Received April 18, 2018. Revised January 21, 2019. Accepted January 23, 2019.

To determine the phase relationships in the system $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ near the morphotropic boundary, the ceramic samples for $x = 0.34$ and $x = 0.46$ were studied by the XRD method. The profiles of nine regions of the XRD patterns were analyzed using WinFit software. In both cases, a much better agreement with the experimental data was observed with the introduction of additional phases with cubic symmetry. The simulation of the full x-ray diffraction patterns of the samples using the

Le Bail method was also carried out. The studied samples contain two phases: the main with a cubic ($a = 4.0432 \text{ \AA}$) ($x = 0.34$) and tetragonal ($a = 3.9963 \text{ \AA}$, $c = 4.0580 \text{ \AA}$) ($x = 0.46$) unit cells and additional one. The additional phases with broad diffraction peaks can be considered cubic (with the unit cell parameters $a = 4.045 \text{ \AA}$ and $a = 4.017 \text{ \AA}$, respectively).

Keywords: X-ray diffraction study; profile of diffraction peaks; $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ triple system; phase composition; parameters of the unit cells.

Введение

В настоящее время идет интенсивный поиск пьезоэлектрических материалов для замены и улучшения функциональных свойств широко применяемой в последние десятилетия керамики на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$.

Исследования разнообразных многокомпонентных оксидных систем, содержащих соединения с перовскитной структурой, отвечающие общей формуле ABO_3 (A и B — элементы I – III и III – VI групп Периодической системы Д. И. Менделеева), и PbTiO_3 , показали, что керамика системы $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ отвечает необходимым требованиям: она имеет рекордные значения одновременно температуры Кюри (450°C) и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} (460 пКл/Н) [1]. Для уменьшения содержания дорогостоящего скандия при сохранении установленных характеристик предложена модификация — тройная система $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [2, 3]. Отметим, что керамические образцы подобных систем, составы которых находятся вблизи границы морфотропного перехода, представляют наибольший интерес, поскольку относятся по своим электрофизическим и диэлектрическим свойствам к сегнетоэлектрикам-релаксорам.

Для более глубокого понимания причин проявления особых физических свойств необходимо определить фазовый состав, для чего традиционно используют рентгенофазовый анализ. В случае $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ сложность состоит в том, что присутствующие твердые растворы имеют структуру перовскита с близкими параметрами элементарных ячеек и очень небольшим искажением идеальной кубической ячейки перовскита, что сопровождается перекрытием или даже полным наложением пиков на соответствующих рентгенодифракционных спектрах.

Точную форму и структуру пиков (одиночный или состоящий из нескольких налагающихся максимумов) определяют путем моделирования — профильного анализа с использованием специальных программных средств. Профильный анализ позволяет установить такие характеристики пика, как положение максимума, площадь, ширина на половине высоты, интегральная ширина и др. По положениям максимумов (в предположении симметрии) можно рассчитать параметры элементарных ячеек присутствующих

фаз, а по угловой зависимости ширины пиков на половине высоты — оценить микроструктурные характеристики фаз.

Для системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \times x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ предположили, что в области $x = 0,40$ проходит морфотропная фазовая граница между тетрагональной ($x > 0,40$) и ромбоэдрической ($x < 0,40$) формами твердых растворов [3]. Структуру керамического сегнетоэлектрика-релаксора данной системы ($x = 0,42$) определили методом Ритвельда [4]. Установили, что в поляризованном и деполяризованном состояниях он содержит две фазы, одна из которых обладает кубической симметрией, другая в поляризованном состоянии характеризуется полярной тетрагональной пр. гр. $P4mm$, а в деполяризованном — моноклинной нецентросимметричной пр. гр. Cm [5].

Цель работы — профильный анализ дифракционных пиков на рентгенодифракционных спектрах образцов системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \times x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x = 0,34$ и $0,46$) для определения фазового состава и параметров элементарных ячеек присутствующих фаз.

Материалы и методы

Керамические образцы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \times x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ с $x = 0,34$ и $0,46$ (далее образцы 034 и 046 соответственно) получали из соответствующих оксидов, взятых в соотношениях, отвечающих указанным формулам [3]. При рентгенодифракционном исследовании использовали дифрактометр Ultima IV (Япония). Условия: рентгенооптическая схема по Брэггу – Брентано, диапазон углов по шкале 2θ — $19 - 125^\circ$, непрерывный режим съемки, скорость сканирования — $2^\circ/\text{мин}$, шаг — $0,01^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, высокоскоростной детектор, напряжение на рентгеновской трубке — 40 кВ , ток — 30 мА .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенодифракционные спектры образцов 034 и 046 (на вставках изображены в увеличенном масштабе участки рентгенодифракционных спектров, соответствующие отражениям (111) и (200) идеальной кубической структуры перовскита). Видно, что в обоих случаях наблюдается картина, типичная для соединений со структурой перовскита. Пики

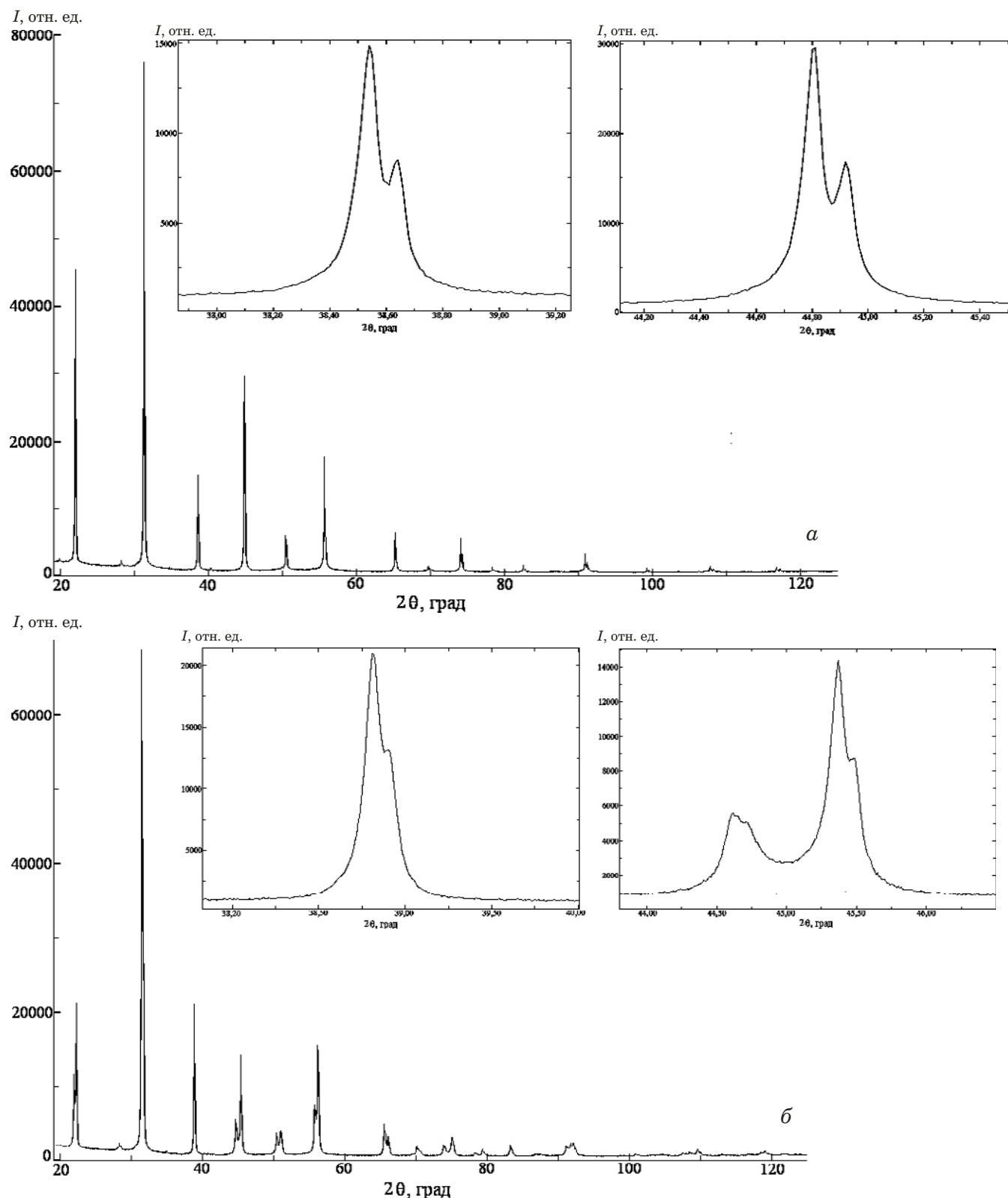


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры образцов 034 (а) и 046 (б)

на рентгенодифракционном спектре образца 034 не имеют характерных расщеплений, которые свидетельствовали бы об искажении идеальной кубической решетки перовскита. В случае образца 046 фиксировали характерное для тетраго-

нального искажения расщепление определенных дифракционных пиков.

Можно предположить, что образцы 034 и 046 имеют кубическую и тетрагональную структуры соответственно [3]. Проверку предположения

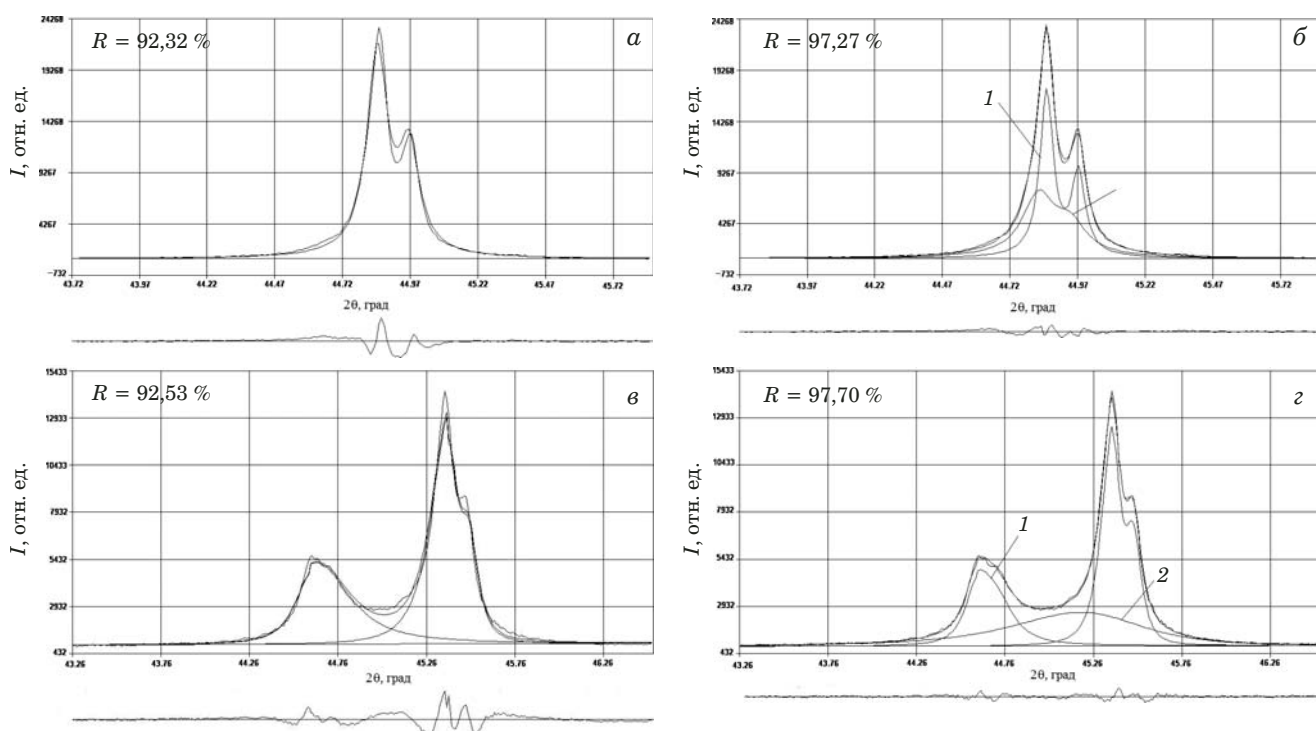


Рис. 2. Результаты моделирования участков дифракционных спектров $43,9 - 45,7^\circ$ и $43,3 - 46,3^\circ$ для образцов 034 (а, б — модели с одной и двумя кубическими фазами, 1 — основная, 2 — дополнительная) и 046 (в, г — модели с тетрагональной и тетрагональной и кубической фазами, 1 — основная, 2 — дополнительная) соответственно (в нижней части — разностные спектры)

Результаты моделирования дифракционных пиков

Образец 034						Образец 046					
Угловой диапазон, град.	R, %	Кубическая фаза 1 (осн.)		Кубическая фаза 2 (доп.)		Угловой диапазон, град.	R, %	Тетрагональная фаза (осн.)		Кубическая фаза (доп.)	
		hkl	FWHM, град.	hkl	FWHM, град.			hkl	FWHM, град.	hkl	FWHM, град.
21,1 – 22,5	96,00	100	0,069	100	0,180	21,1 – 22,9	97,02	001	0,121	100	0,311
								100	0,106		
30,6 – 31,9	98,45	110	0,063	110	0,171	30,6 – 32,2	98,21	101	0,090	110	0,312
								110	0,095		
37,7 – 39,4	96,76	111	0,075	111	0,139	38,0 – 39,5	98,13	111	0,086	111	0,128
43,9 – 45,7	97,27	200	0,061	200	0,146	43,3 – 46,3	97,70	002	0,190	200	0,834
								200	0,126		
49,8 – 51,2	96,35	210	0,080	210	0,577	49,5 – 51,6	98,22	102	0,132	210	0,860
								201	0,130		
								210	0,126		
54,5 – 56,7	96,76	211	0,070	211	0,344	54,8 – 56,9	98,80	112	0,139	211	0,617
								211	0,123		
63,5 – 66,9	97,32	220	0,077	220	0,473	64,2 – 67,2	97,49	202	0,158	220	0,766
								220	0,148		
72,6 – 75,5	96,97	310	0,081	310	0,743	72,2 – 76,7	97,09	103	0,262	310	1,305
								301	0,200		
								310	0,159		
89,2 – 92,7	97,16	321	0,094	321	1,120	89,0 – 94,5	97,24	213	0,272	321	1,143
								312	0,265		
								321	0,240		

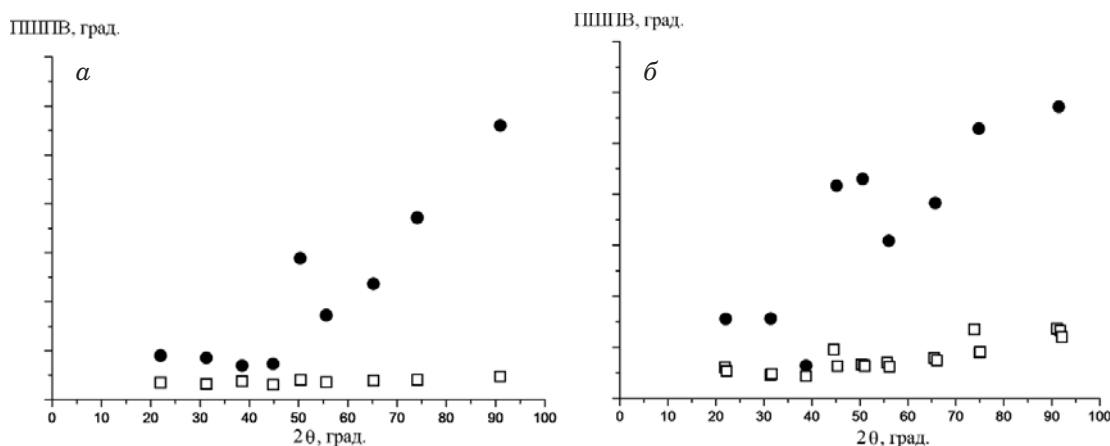


Рис. 3. Зависимости ПШПВ для дифракционных пиков от их углового положения для образцов 034 (а) и 046 (б) (□ и ● — основная и дополнительная кубические фазы)

осуществляли путем моделирования отдельных участков рентгенодифракционных спектров с помощью программы WinFit V. 1.2 (1996) (ранее программу успешно применяли при уточнении структуры керамических образцов системы $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ с добавками оксида марганца [6], для чего использовали функцию Пирсона. Фон описывали линейной функцией, совпадение с экспериментальными данными оценивали по фактору сходимости R .

Поскольку пики на рентгенодифракционном спектре образца 034 имеют некоторое уширение в нижней части, гораздо лучшее соответствие достигается при выборе модели с наложением двух максимумов (рис. 2). В этом случае в образце присутствуют две фазы с кубическими элементарными ячейками. При этом дополнительная фаза характеризуется широкими дифракционными пиками.

Для образца 046 модель, содержащая дополнительную фазу с кубической симметрией и широкими дифракционными пиками, в отличие от модели с одной фазой с тетрагональной симметрией, также обеспечивает хорошее совпадение с экспериментальными профилями.

Результаты моделирования для девяти участков рентгенодифракционных спектров с наиболее интенсивными пиками представлены в таблице (FWHM — полная ширина на половине высоты). По установленным значениям максимумов дифракционных пиков определяли параметры элементарных ячеек с помощью программы Celref V. 3 (2003). Получили, что параметр a кубической элементарной ячейки основной фазы в образце 034 составил 4,0447(2), дополнительной (второй кубической фазы) — 4,043(4) Å. Для основной фазы образца 046 параметры тетрагональной элементарной ячейки следующие: $a = 3,9962(3)$, $c = 4,0599(3)$ Å. Значение параметра

a кубической элементарной ячейки дополнительной фазы — 4,018(9) Å.

На рис. 3 представлены зависимости полной ширины на половине высоты (ПШПВ) для дифракционных пиков предполагаемых фаз. Видно, что для обоих образцов наблюдается большое отличие уже на малых углах. С ростом величин угловых положений дифракционных пиков эта разница резко возрастает, что может быть связано с малым размером кристаллитов дополнительных фаз (областей когерентного рассеяния) и значительными микродеформациями. Возможно также, что истинная симметрия этих фаз более низкая, чем кубическая.

Далее принятые модели уточняли по методу Ле Бэйля [7], который предполагает использование не отдельных участков, а всего профиля рентгенодифракционного спектра. При этом необходимо допустить симметрию для составляющих фаз и знать ориентировочные значения параметров элементарных ячеек. В результате определяют точные значения параметров элементарных ячеек фаз, сдвиг нулевой точки спектра, функция, описывающая фон, профильные параметры пиков (в дальнейшем эти данные могут быть использованы при окончательном определении кристаллической структуры образцов методом Ритвельда).

Расчеты методом Ле Бэйля проводили с помощью программы FullProf 1.0 (2007). Сначала для моделей с одной фазой (для 034 — кубической, для 046 — тетрагональной), а затем — с двумя. При переходе к двухфазным моделям взвешенный профильный фактор расхожимости R_{wp} значительно снижался: с 11,8 до 8,02 (для 034) и с 8,46 до 7,82 % (для 046). Окончательные значения параметров элементарных ячеек составили: для основной кубической фазы образца 034 — 4,04325(3), для дополнительной — $a = 4,0458(3)$ Å; для основной тетрагональной

фазы образца 046 — $a = 3,99636(6)$, $c = 4,05804(7)$ Å, для дополнительной кубической фазы — $a = 4,0170(1)$ Å.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что керамические образцы системы $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $x = 0,34$ и $x = 0,46$ — двухфазные. В первом случае ($x = 0,34$) основная — фаза с кубической элементарной ячейкой ($a = 4,0432$ Å), во втором ($x = 0,46$) — фаза с тетрагональной элементарной ячейкой ($a = 3,9963$ Å, $c = 4,0580$ Å). Дополнительные фазы, которые характеризуются широкими дифракционными пиками, могут быть представлены как кубические с параметрами элементарных ячеек $a = 4,045$ и $a = 4,017$ Å соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eitel R. E., Randall C. A., Shrout T. R., et al. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ceramics / *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. N 10. P. 5999 – 6002.
2. Stringer C. J., Donnelly N. J., Shrout T. R., et al. Dielectric Characteristics of Perovskite-Structured High-Temperature Relaxor Ferroelectrics: The $\text{BiScO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ternary System / *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1781 – 1787.
3. Буш А. А., Каменцев К. Е., Лаврентьев А. М. и др. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \cdot x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0,30 \leq x \leq 0,46$) / *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 7. С. 865 – 871.
4. Сиротинкин В. П., Буш А. А., Спицин А. И. и др. Структура сегнетоэлектрика-релаксора $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \times x\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ с $x = 0,42$ в поляризованном и деполяризованном состояниях / *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 93 – 98.
5. Talanov M. V., Bush A. A., Kamentsev K. E., et al. Structure-property relationships in $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary / *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 683 – 693.
6. Сиротинкин В. П., Буш А. А., Каменцев К. Е. и др. Структура и свойства керамических сегнетоэлектриков-релаксоров системы $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ с добавками MnO_2 в области морфотропного перехода / *Российский технологический журнал*. 2017. Т. 5. № 1. С. 15 – 22.
7. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 447 – 452.

REFERENCES

1. Eitel R. E., Randall C. A., Shrout T. R., et al. New High Temperature Morphotropic Phase Boundary Piezoelectrics Based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ceramics / *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. N 10. P. 5999 – 6002.
2. Stringer C. J., Donnelly N. J., Shrout T. R., et al. Dielectric Characteristics of Perovskite-Structured High-Temperature Relaxor Ferroelectrics: The $\text{BiScO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ Ternary System / *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1781 – 1787.
3. Bush A. A., Kamentsev K. E., Lavrentev A. M., et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \times x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.46$) Solid Solutions / *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47. P. 779 – 785.
4. Sirotnikin V. P., Bush A. A., Spitsin A. I., et al. Structure of Relaxor Ferroelectric $(1 - 2x)\text{BiScO}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3 \times x\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ with $x = 0.42$ in the Polarized and Depolarized States / *Crystallography Reports*. 2018. Vol. 63. N 1. P. 84 – 89.
5. Talanov M. V., Bush A. A., Kamentsev K. E., et al. Structure-property relationships in $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary / *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 683 – 693.
6. Sirotnikin V. P., Bush A. A., Kamentsev K. E., et al. Structure and properties of ceramic relaxor ferroelectrics of the system $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ with MnO_2 additives in the field of the morphotropic transition / *Russ. Technol. Zh.* 2017. Vol. 5. N 1. P. 15 – 22 [in Russian].
7. Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23. P. 447 – 452.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-28-32>

ВЫЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ СПЛОШНОСТИ В ОБРАЗЦАХ ИЗ АЛЮМИНИЯ МАГНИТОИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

© Владимир Васильевич Павлюченко, Елена Сергеевна Дорошевич*

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь; * e-mail: es_doroshevich@mail.ru

*Статья поступила 17 апреля 2018 г. Поступила после доработки 21 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Представлены результаты определения зависимости электрического напряжения от времени $U(t)$ для разной глубины залегания искусственных дефектов сплошности (прорезей) шириной $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-5}$ м в пластинах из алюминия толщиной $1,5 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-3}$ м. Значения напряжения снимали с индукционной магнитной головки при сканировании ею магнитного носителя, на котором записывались магнитные поля дефектов, возникающие при воздействии на пластины импульса магнитного поля плоского индуктора (время действия — менее 10^{-4} с). Запись мгновенных распределений магнитных полей осуществляли на площади поверхности порядка 10^{-3} м². Предлагаемый магнитоимпульсный метод включал определение амплитуды основного импульса поля, времени его нарастания, формы переднего и заднего фронтов, а также амплитуды, времени нарастания, числа и полярности выбросов магнитного поля. Алгоритм учитывал выбор направления приложенного поля, операции сглаживания, вычисления, выделения полезного сигнала и распознавания записанных на магнитном носителе данных о дефектах с анализом зависимостей $U(t)$. Разработанный подход позволяет существенно повысить точность и скорость контроля дефектов сплошности в объектах из диа- и парамагнитных металлов.

Ключевые слова: дефекты; магнитоимпульсный контроль; магнитный носитель; диа- и парамагнитные металлы.

DETECTION OF INTEGRITY DEFECTS IN ALUMINUM SPECIMENS BY THE MAGNETIC PULSE METHOD

© Vladimir V. Pavlyuchenko, Elena S. Doroshevich*

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus; * e-mail: es_doroshevich@mail.ru

Received April 17, 2018. Revised February 21, 2019. Accepted February 25, 2019.

Experimental time dependences of the electric voltage $U(t)$, taken from the induction magnetic head when scanning it with a magnetic carrier with magnetic field records of artificial defects of the integrity (slits) with a width of $(1.0 - 10.0) \times 10^{-5}$ m in aluminum plates from 1.5×10^{-6} to 2.0×10^{-3} m are presented. On the magnetic carrier the magnetic fields of the defects that occur when aluminum plates are exposed to a pulse of magnetic field of plane inductor (action time of about 1.0×10^{-4} sec). Dependences of $U(t)$ for different depths of bedding of the defects and thickness of the layer of the material above them in the specified ranges of influences are obtained. In this case, distributions of instantaneous magnetic fields are recorded on the surface area of objects of the order of 1.0×10^{-3} m² with a resolution in the measurement plane of 1.0×10^{-8} m². The novelty of the method consists in determination of the amplitude of the main pulse of the field and build up time, the shape of the leading and trailing edges, as well as the amplitude, build up time, the number and polarity of the outliers of magnetic field, direction of the applied field, operations of smoothing, calculation, separation of the useful signal and operations of recognition of the defect information recorded on the magnetic medium with analysis of the dependences $U(t)$. The developed method for controlling objects from electrically conductive materials makes it possible to increase several times the accuracy and speed of the control of the integrity defects in diamagnetic and paramagnetic metals.

Keywords: defects; magnetic-pulse control; magnetic carrier; diamagnetic and paramagnetic metals.

Введение

Магнитография — один из методов контроля дефектов сплошности в ферромагнитных материалах — в настоящее время получила дальнейшее развитие [1 – 6]. Так, в последние годы для

контроля толщины металлических покрытий на разных основах используют как точечные, так и пленочные преобразователи магнитного поля, а также матричные датчики [7, 8]. Ведутся исследования по изучению полей проводящих и на-

магнитизирующихся шаровых включений в немагнитной среде [9, 10].

Вихретоковый метод позволяет осуществлять контроль дефектов сплошности, удельной электропроводности, магнитной проницаемости и толщины слоев с достаточно высокой точностью (единицы и доли процента). Однако он имеет ряд существенных недостатков, среди которых значительная продолжительность сканирования поверхности контролируемого объекта (при этом разрешение в плоскости поверхности невысокое), зависимость от краевых эффектов, необходимость выделения полезного сигнала, т.е. отстройки от поля фона, для чего требуется очень высокая точность установки преобразователя при сканировании. Кроме того, вихретоковым методом нельзя анализировать мгновенные распределения магнитных полей на значительной поверхности.

Таким образом, потребность в методах контроля, дающих возможность определять свойства объекта на большой площади его поверхности за короткий промежуток времени с высоким разрешением в плоскости измерения и по глубине, очевидна. Вместе с тем методы должны быть и активными, и пассивными (позволять использовать поля источника применяемого преобразователя и анализировать распределения магнитных полей, созданных другим источником) [11 – 16].

Цель работы — разработка метода магнитоимпульсного контроля дефектов сплошности в объектах из алюминия с помощью магнитного носителя.

Методика и оборудование

Исследовали поля дефектов сплошности в составленных из алюминиевых пластин объектах, возникающие при воздействии на них одиночных импульсов магнитного поля с выбросами и без. Время нарастания импульса менялось в интервале $(1,5 - 100) \cdot 10^{-6}$ с. Данные по полям записывали на магнитный носитель. Контроль осуществляли на значительной площади поверхности объекта с выделением полезного сигнала из полного и отстройкой от сигнала фона.

Записи на магнитном носителе считывали магнитной головкой. Сигналы дефектов выделяли путем сравнения полученных зависимостей электрического напряжения от времени $U(t)$, соответствующих определенным участкам на поверхности, с тестовыми зависимостями $U(t)$ для эталонных бездефектных образцов. Далее $U(t)$ переводили в $U(x)$, где x — координата по линии сканирования. Времени развертки осциллографа (1 мс) соответствовало расстояние $1,1 \cdot 10^{-2}$ м.

Источник первичного магнитного поля — плоский индуктор с площадью рабочей поверхности около 10^{-3} м². Зависимости тока индуктора

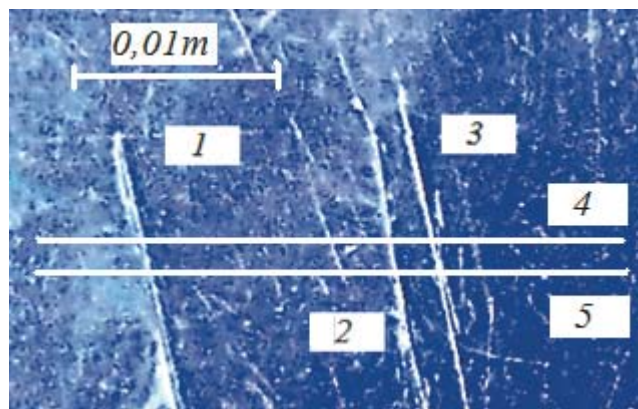


Рис. 1. Образец из алюминия с дефектами 1 – 3 в виде прорезей (4 – 5 — линии сканирования)

от времени определяли путем измерения электрического напряжения, снимаемого с измерительного сопротивления источника магнитного поля (диапазон изменения напряженности первичного магнитного поля — $(2 - 50) \cdot 10^3$ А/м). Измерения проводили в отраженном импульсном магнитном поле.

Предлагаемый метод позволяет записывать данные по полям дефектов одновременно для значительных площадей поверхности за время порядка 10^{-4} с и осуществлять контроль объектов с высоким разрешением (площадь одного элемента магнитного носителя при разложении в растр — 10^{-8} м²).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен образец с дефектами 1 – 3, собранный из четырех пластин алюминия (общая толщина образца — $2,8 \cdot 10^{-4}$ м). Глубина залегания дефектов (прорезей) составляла $3,5 \cdot 10^{-5}$ м (половина толщины пластины). Ширина менялась в диапазоне $(1,0 - 10,0) \cdot 10^{-5}$ м.

На рис. 2 показана зависимость электрического напряжения от времени $U(t)$, снятая с индукционной магнитной головки (пластина с дефектами 1 – 3 расположена сверху, линия сканирования — 4, см. рис. 1). Время нарастания импульсов составляло $3,0 \cdot 10^{-5}$ с.

Видно, что амплитуды сигналов полей дефектов выросли с $\sim 1,5$ до $\sim 8,0$ мВ. При этом максимальный сигнал фона уменьшился с 15 до 5 мВ. Иными словами, отношение сигнал – шум возросло в 15 раз.

Величины сигналов дефектов на разной глубине их залегания определяли, перемещая пластину с дефектами вниз образца.

На рис. 3 показаны зависимости $U(t)$ для глубин залегания дефектов $1,05 \cdot 10^{-4}$ и $1,75 \cdot 10^{-4}$ м (пластина с дефектами вторая и третья сверху соответственно, см. рис. 1).

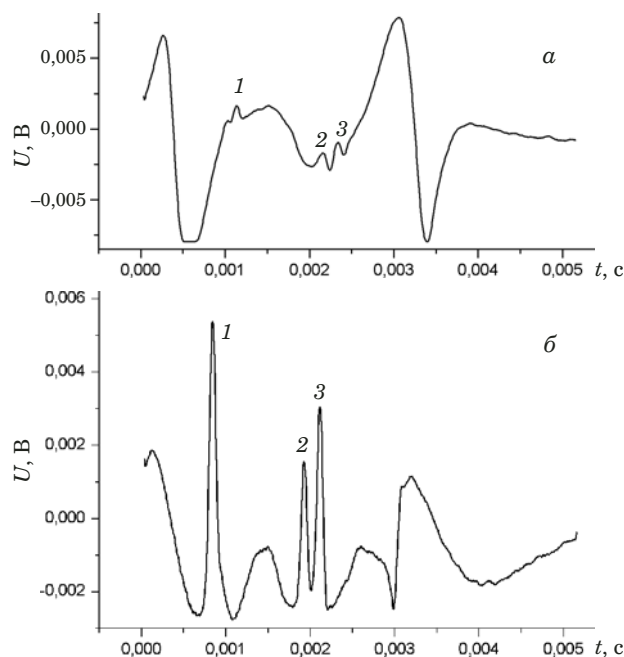


Рис. 2. Зависимости $U(t)$ для случаев воздействующих импульсов магнитного поля без обратного выброса (а) и с выбросом (б)

Анализируя зависимости $U(t)$, получили приближенную формулу для определения амплитуды U_m сигнала дефекта, залегающего на глубине h :

$$U_m(h) = \frac{4,5}{(0,35 + h)^2}.$$

На рис. 4 представлены зависимость $U_1(t)$, снятая с индукционной магнитной головки по линии сканирования 5 с сигналами полей дефектов 1 – 3 (см. рис. 1), и зависимость $U_2(t)$, соответствующая полю фона и полученная на бездефектном участке исследуемого образца (она может быть также рассчитана теоретически). Зависимость $U_3(t)$ — результат вычитания $U_2(t)$ из $U_1(t)$. Видно, что на $U_3(t)$ сигналы отпечатков полей дефектов выделены точнее.

Точность контроля дефектов сплошности в электропроводящих объектах значительно повышается также в случае применения определенного алгоритма распознавания записей на магнитном носителе. Так, при несовпадении моментов запуска разверток полного сигнала и фона следует переместить их зависимости друг относительно друга по оси времени, предварительно зафиксировав параметры искомых сигналов полей дефектов, включая их минимальную рассматриваемую амплитуду. Все это может быть осуществлено с помощью компьютерной программы или визуального анализа оператора.

Поля дефектов с магнитного носителя (или с других датчиков магнитного поля) можно ви-

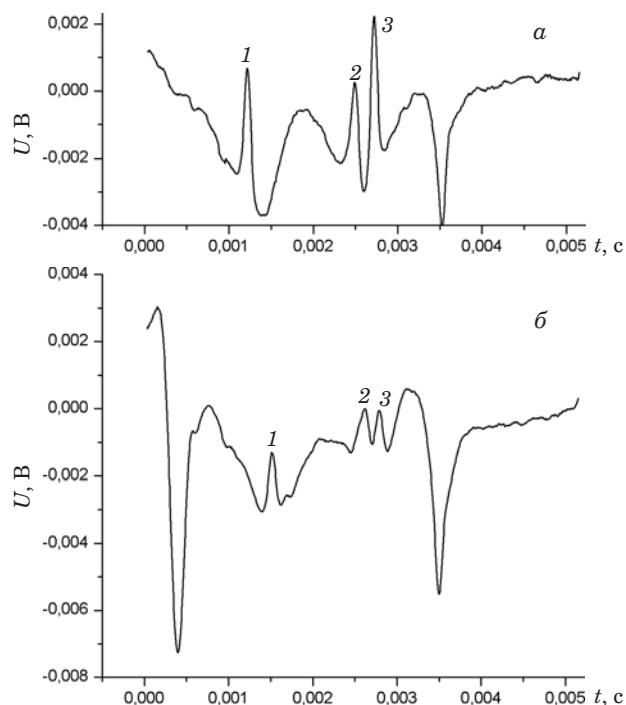


Рис. 3. Зависимости $U(t)$ при глубине залегания дефектов 1 – 3 $1,05 \cdot 10^{-4}$ (а) и $1,75 \cdot 10^{-4}$ м (б)

зуализировать путем получения растрового изображения не только с помощью магнитной головки, но и с помощью плоскостных преобразователей магнитного поля (магнитооптической пленки, пленочных флюкс-детекторов и др.), работающих в режиме, близком к реальному времени (т.е. времени действия импульса поля — 10^{-4} с).

Далее исследовали массивный образец из алюминия толщиной $8,0 \cdot 10^{-3}$ м с искусственным дефектом (1) в виде канавки глубиной $5,0 \cdot 10^{-4}$ и шириной $(2,0 - 5,0) \cdot 10^{-4}$ м.

Сигналы полей поверхностного и подповерхностного дефектов с различными глубинами залегания приведены на рис. 5. Видно, что амплитуда сигнала поля дефекта с увеличением глубины уменьшается (с 8,5 до 3 мВ).

Приближенно амплитуду сигнала U_{m1} дефекта, залегающего на глубине h , для случая массивного объекта можно определить по формуле:

$$U_{m1}(h) = \frac{190}{(2,5 + h)^2}.$$

Заключение

Таким образом, по сравнению с традиционными подходами разработанный метод дает возможность контролировать поверхностные и подповерхностные дефекты сплошности в объектах из ферромагнитных материалов с записью мгновенных распределений полей дефектов на значительной (в несколько квадратных сантиметров)

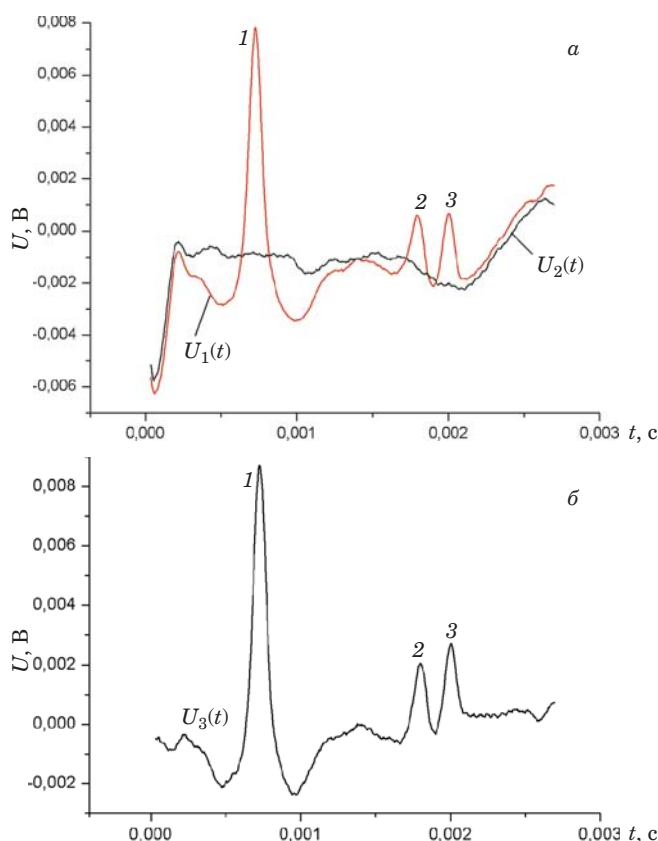


Рис. 4. Зависимости $U_1(t)$ с сигналами полей дефектов 1 – 3 и $U_2(t)$, соответствующая полю фона (а), и их разностная зависимость $U_3(t)$ (б)

площади поверхности. При этом минимальный размер подповерхностного дефекта определяется линейными размерами магнитных частиц носителя (в нашем случае он составлял менее 10^{-4} м).

Анализ полученных зависимостей электрического напряжения от времени $U(t)$, снятых с индукционной магнитной головки, сканирующей магнитный носитель с записями полей дефектов фона, показал, что приближенные зависимости амплитуды напряжения от глубины залегания дефектов можно представить в виде простых аналитических функций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фалькевич А. С., Хусанов М. Х. Магнитографический контроль сварных соединений. — М.: Машиностроение, 1966. — 176 с.
2. Козлов В. С. Техника магнитографической дефектоскопии. — Мн.: Выпэйшая школа, 1976. — 256 с.
3. Михайлов С. П., Щербинин В. Е. Физические основы магнитографической дефектоскопии. — М.: Наука, 1992. — 238 с.
4. Шур М. Л., Новослугина А. П., Смородинский Я. Г. Магнитное поле дефекта произвольной формы в плоскопараллельной пластине / Дефектоскопия. 2015. № 11. С. 14 – 27.
5. Печенков А. Н., Щербинин В. Е., Шлеенков С. А., Булычев О. А. Расчетные соотношения для разработки программного обеспечения расчета магнитостатических полей дефектов в ферромагнитных изделиях произвольной формы / Дефектоскопия. 2017. № 11. С. 3 – 12.

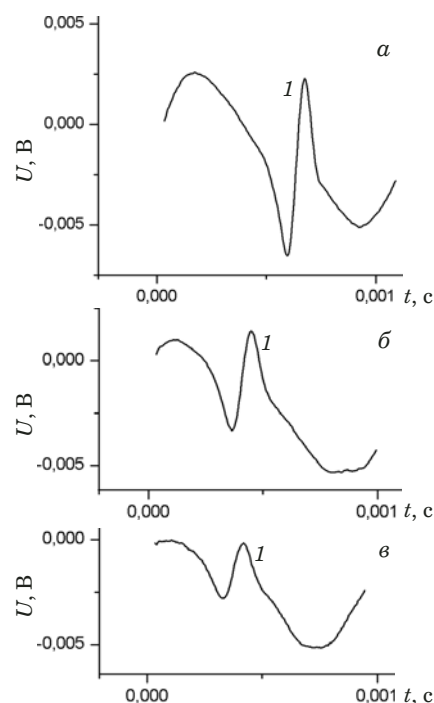


Рис. 5. Зависимости $U(t)$ с сигналами полей поверхностного (а) и подповерхностного дефектов с глубинами залегания $3,2 \cdot 10^{-4}$ (б) и $4,8 \cdot 10^{-4}$ (в)

6. Грузинцев А. А., Михайлов С. П. Самосогласованный расчет магнитного поля для задач магнитной дефектоскопии. I. Исходная модель для расчета поля магнитной ленты, намагниченной от проводника с током / Дефектоскопия. 2011. № 2. С. 22 – 30.
7. Лухвич А. А., Булатов О. В., Лукьянов А. Л. и др. Контроль магнитодинамическим методом толщины никелевых покрытий подхромовыми на двухслойных (неферромагнетик — ферромагнетик) основаниях / Дефектоскопия. 2015. № 1. С. 3 – 10.
8. Суханов Д. Я., Совпель Е. С. Магнитоиндукционный интроскоп для дефектоскопии металлических объектов / Дефектоскопия. 2015. № 5. С. 56 – 62.
9. Печенков А. Н., Щербинин В. Е. Вихревые токи и поля проводящих и намагничивающихся шаровых включений в немагнитную среду / Дефектоскопия. 2016. № 4. С. 48 – 55.
10. Атавин В. Г., Узких А. А., Исхужин Р. Р. Отстройка от электропроводности основания при измерении толщины токопроводящих покрытий методом вихревых токов / Дефектоскопия. 2018. № 1. С. 58 – 64.
11. Пат 12742 Респ. Беларусь, МПК C1 ВУ, G 01 N 27/72. Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С. Магнитооптический дефектоскоп; заявитель и патентообладатель БНТУ. — № а20071581; заявл. 19.12.2007; опубл. 07.10.2009. Бюл. № 6.
12. Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С. Неразрушающий контроль объектов из электропроводящих материалов в импульсных магнитных полях / Дефектоскопия. 2010. № 11. С. 29 – 40.
13. Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С. Компьютерные методы нахождения распределений импульсных магнитных полей вблизи объектов из электропроводящих материалов / Дефектоскопия. 2016. № 3. С. 48 – 56.
14. Пат. 18254 Респ. Беларусь, МПК C1 ВУ, G 01 N 27/72. Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С. Способ магнитоимпульсного контроля электрических и магнитных свойств, в частности, удельной электропроводности и магнитной проницаемости, дефектности, а также толщины объекта из электропроводящего магнитного материала; заявитель и патентообладатель БНТУ. — № а20111733; заявл. 15.12.2011; опубл. 30.06.2014. Бюл. № 3.

15. **Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С.** Применение пленочных флюкс-детекторов для определения свойств электропроводящих и магнитных объектов / Дефектоскопия. 2018. № 1. С. 52 – 57.
16. **Павлюченко В. В., Дорошевич Е. С., Пивоваров В. Л.** Расчеты распределений импульсных магнитных полей при гистерезисной интерференции / Дефектоскопия. 2018. № 2. С. 41 – 47.

REFERENCES

1. **Falkevich A. S., Khusanov M. Kh.** Magnetographic inspection of welded joints. — Moscow: Mashinostroenie, 1966. — 176 p. [in Russian].
2. **Kozlov V. S.** The technique of magnetographic flaw detection. — Minsk: Visheyshaya shkola, 1976. — 256 p. [in Russian].
3. **Mikhailov S. P., Shcherbinin V. E.** Physical basis of magnetographic flaw detection. — Moscow: Nauka, 1992. — 238 p. [in Russian].
4. **Shur M. L., Novoslugina A. P., Smorodinsky Ya. G.** Magnetic field of a defect of arbitrary shape in a plane-parallel plate / Defektoskopiya. 2015. N 11. P. 14 – 27 [in Russian].
5. **Pechenkov A. N., Shcherbinin V. E., Shleenkov S. A., et al.** Calculation relationships for software development for the calculation of magnetostatic fields of defects in ferromagnetic products of arbitrary shape / Defektoskopiya. 2017. N 11. P. 3 – 12 [in Russian].
6. **Gruzintsev A. A., Mikhailov S. P.** Self-consistent calculation of the magnetic field for magnetic defectoscopy problems. I. The initial model for calculating the magnetic tape field magnetized from a conductor with a current / Defektoskopiya. 2011. N 2. P. 22 – 30 [in Russian].
7. **Luhvich A. A., Bulatov O. V., Lukyanov A. L., et al.** Control by the magnetodynamic method of the thickness of nickel coatings by subchromes on two-layer (nonferromagnetic-ferromagnet) substrates / Defektoskopiya. 2015. N 1. P. 3 – 10 [in Russian].
8. **Sukhanov D. Ya., Sovpel E. S.** Magnetoinductive introscopy for flaw detection of metal objects / Defektoskopiya. 2015. N 5. P. 56 – 62 [in Russian].
9. **Pechenkov A. N., Shcherbinin V. E.** Eddy currents and fields of conducting and magnetizing spherical inclusions into a nonmagnetic medium / Defektoskopiya. 2016. N 4. P. 48 – 55 [in Russian].
10. **Atavin V. G., Uzkikh A. A., Iskhuzhin R. R.** A detuning from the electrical conductivity of the base when measuring the thickness of conductive coatings by the method of eddy currents / Defektoskopiya. 2018. N 1. P. 58 – 64 [in Russian].
11. Rep. Belarus Pat. 12742, IPC C1 BY, G 01 N 27/72. Magneto-optical flaw detector / V. V. Pavlyuchenko, E. S. Doroshevich; applicant and owner: BNTU. — N a20071581; appl. 19.12.2007; publ. 07.10.2009. Byull. N 6 [in Russian].
12. **Pavlyuchenko V. V., Doroshevich E. S.** Non-destructive testing of objects from electrically conductive materials in pulsed magnetic fields / Defektoskopiya. 2010. N 11. P. 29 – 40 [in Russian].
13. **Pavlyuchenko V. V., Doroshevich E. S.** Computer methods for finding the distributions of pulsed magnetic fields near objects from electrically conductive materials / Defektoskopiya. 2016. N 3. P. 48 – 56 [in Russian].
14. Rep. Belarus Pat. 18254, IPC C1 BY, G 01 N 27/72. Method of magnetic pulse control of electrical and magnetic properties, in particular, electrical conductivity and magnetic permeability, imperfection, as well as the thickness of an object from an electrically conductive magnetic material / V. V. Pavlyuchenko, E. S. Doroshevich; applicant and owner: BNTU. — N a20111733; appl. 15.12.2011; publ. 06.30. 2014. Byull. N 3 [in Russian].
15. **Pavlyuchenko V. V., Doroshevich E. S.** Application of film flux detectors to determine the properties of electrically conductive and magnetic objects / Defektoskopiya. 2018. N 1. P. 52 – 57 [in Russian].
16. **Pavlyuchenko V. V., Doroshevich E. S., Pivovarov V. L.** Calculations of distributions of pulsed magnetic fields under hysteresis interference / Defektoskopiya. 2018. N 2. P. 41 – 47 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-33-39>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАТРИЦЫ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

© Виктор Васильевич Мурашов*, Валерий Михайлович Алексахин,
Константин Сергеевич Мишуров

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

*Статья поступила 19 июня 2018 г. Поступила после доработки 22 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Представлены результаты определения степени полимеризации матрицы полимерного композиционного материала (ПКМ) лазерно-акустическим методом ультразвукового контроля. Исследовали образцы ПКМ, применяемых для изготовления интегральных конструкций. Показано, что превышение допустимой степени полимеризации подформованных заготовок приводит к снижению прочности соединения элементов конструкции и не позволяет при формировании получить требуемую форму и геометрические размеры изделия. Использованы принципиально новые параметры диагностики, которые характеризуются высокой точностью определения и достоверностью. Для прогнозирования режимов отверждения образцов с заданными значениями степени превращения анализировали кинетику реакции методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Экспериментальные результаты для расчета кинетических параметров получали на термоаналитическом комплексе DSC 1 (Швейцария). Кинетические параметры процессов полимеризации и степень отверждения связующего в пластиках определяли по тепловому эффекту реакции. Установлено, что при определении степени полимеризации матрицы ПКМ ультразвуковым методом (лазерно-акустическим способом возбуждения ультразвуковых колебаний) произведение ослабления донного сигнала продольных ультразвуковых колебаний на время прохождения сигнала в прямом и обратном направлениях и энергию структурного шума, позволяющую учесть пористость материала, можно использовать в качестве надежных параметров диагностики. Предложенный метод обеспечивает большую точность определения по сравнению с другими способами контроля степени полимеризации.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; интегральные конструкции; степень полимеризации матрицы; ультразвуковой метод.

DETERMINATION OF THE POLYMERIZATION DEGREE OF THE MATRIX OF POLYMER COMPOSITE MATERIAL USING ULTRASONIC METHOD

© Victor V. Murashov*, Valery M. Aleksashin, Konstantin S. Mishurov

VIAM, Moscow, Russia; * e-mail: admin@viam.ru

Received June 19, 2018. Revised February 22, 2019. Accepted February 25, 2019.

The results of studying the efficiency of the laser-acoustic method of ultrasonic testing in determination of the degree of polymerization of the matrix of polymer composite material (PCM) are presented. We have studied the PCM samples used for manufacturing integrated structures. It is shown that excessive degree of polymerization of the preformed blanks leads to a decrease in the strength of connection of the structural elements and precludes obtaining the desired shape and geometric dimensions of the product. We developed fundamentally new diagnostic parameters, which are characterized by high reliability and accuracy of determination. To forecast sample curing regimes with given values of the degree of transformation, the reaction kinetics was analyzed using differential scanning calorimetry. Experimental results used for calculation of the kinetic parameters were obtained on a thermoanalytical complex DSC 1 (Switzerland). The kinetic parameters of polymerization and degree of binder curing in plastics were determined by the thermal effect of the reaction. It is shown that when determining the degree of polymerization of a PCM matrix by an ultrasonic method (laser-acoustic method of exciting ultrasonic vibrations), the product of attenuation of the bottom signal of longitudinal ultrasonic vibrations by the signal round-trip time and energy of the structural noise (thus taking into account the porosity of the material), can be used as reli-

able parameters of diagnostics. The proposed method provides higher accuracy compared to other methods used for control of the degree of polymerization.

Keywords: polymer composite materials; integral constructions; degree of matrix polymerization; ultrasonic method.

Введение

Надежность изделий авиационной техники прежде всего определяется их качеством [1, 2]. Для выявления дефектов, например, в деталях из полимерных композиционных материалов (ПКМ) и в многослойных клееных конструкциях [3 – 10] широко применяют акустические методы контроля: методы отражения (эхо-метод, реверберационный) и прохождения (теневого, велосиметрический, реверберационно-сквозной), импедансные методы и методы собственных колебаний (свободных и вынужденных) [11 – 20].

В настоящее время техническую диагностику ПКМ проводят путем оценки физических свойств и состава материала, так как такие характеристики ПКМ, как плотность, пористость, содержание армирующих волокон, играют определяющую роль для обеспечения необходимого уровня упругопрочностных свойств изделия при кратковременном статическом и особенно при длительном статическом и динамическом нагружении [21 – 26].

Отклонение в составе в значительном объеме материала приводит к существенным изменениям характеристик прочности, упругости и эксплуатационной надежности монолитных ПКМ [27, 28], а превышение допустимой величины степени отверждения — к снижению прочности интегральной конструкции (ИК) в зоне соединения элементов [29]. Вместе с тем достаточно точный и достоверный неразрушающий метод контроля степени полимеризации матрицы в заготовках и конструкциях из стекло- и углепластиков в настоящее время отсутствует [30 – 33].

Цель работы — разработка метода определения степени полимеризации ПКМ лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля.

Методика и оборудование

Степень полимеризации матрицы определяли методом экстрагирования крошки или стружки ПКМ в кипящем растворителе (ацетоне с добавлением этилового спирта) [34]. Длительность процесса экстрагирования составляла 1 – 2 сут.

Кинетику процесса полимеризации исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для чего использовали термоаналитический комплекс DSC 1 (Швейцария), позволяющий определять кинетические параметры и степень отверждения связующего в ПКМ по тепловому эффекту реакции. Экспери-

ментальные образцы со степенью полимеризации 5 – 95 % получали путем варьирования температурно-временного режима формования углепластиков. Анализируемые методом ДСК образцы нагревали в интервале 25 – 300 °С с различными скоростями (метод Озавы – Флинна – Уолла). Результаты обрабатывали с помощью программ Peak separation и Thermokinetics 3.1 (NETZSCH).

По полученным данным, определив кинетические параметры реакции отверждения связующего, строили изотермы степени превращения, которую рассчитывали как процентное отношение снижения теплового эффекта реакции к исходному значению [38]. Дополнительно определяли содержание гель-фракции, используя метод экстрагирования.

Параметры формования образцов подбирали с использованием изоконверсионных кривых [39], представляющих собой температурные зависимости продолжительности выдержки, необходимой для достижения заданной степени полимеризации (рис. 1). Подобные диаграммы строили для образцов разного состава.

Образцы из углепластиков марок КМУ-4э-2м, КМУ-7э и КМУ-11э размером 100 × 100 × 4 мм с различной степенью отверждения матрицы изготавливали из заготовок на гидравлическом прессе с усилием 10 т при температурах и выдержках, найденных по кинетическим кривым отверждения (заготовки получали путем пропитки связующими (ЭНФБ-2м, ВС-2526к, ЭДТ-69Н) углеродной ленты ЭЛУР-П на установке УПСТ-1000). Учитывая, что наибольший интерес вызывает определение степени полимеризации матрицы на начальной стадии производства, большинство образцов имело низкую степень полимеризации. Из каждой марки ПКМ изготовили по 150 штук экспериментальных образцов.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость прочности при сдвиге в зоне соединения элементов ИК от степени полимеризации матрицы ПКМ. Видно, что с ростом степени полимеризации прочность падает.

При различной степени полимеризации формируются структуры ПКМ, характеризующиеся разным уровнем сшивки полимерного связующего. При этом упругие и неупругие свойства, свя-

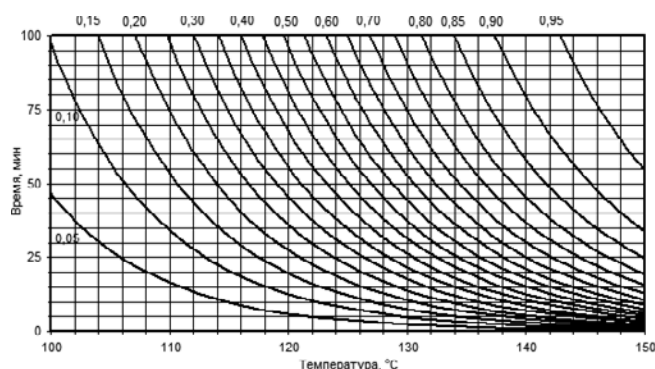


Рис. 1. Температурные зависимости времени отверждения при заданных значениях степени полимеризации

занные со структурой материала, определяют скорость распространения c и затухание δ ультразвуковых колебаний (УЗК) при их прохождении в углепластике.

Вместе с тем при постоянной толщине h образцов вместо скорости c можно измерять время Δt прохождения импульса УЗК по толщине материала в прямом и обратном направлениях, а вместо затухания δ — ослабление сигнала, равное отношению амплитуд A_0/A_1 (A_1 , A_0 — амплитуды донного и зондирующего импульсов), что существенно проще.

На рис. 3 представлена временная развертка сигналов, снятая с монитора лазерно-ультразвукового прибора УДЛ-2М [35 – 37], которая иллюстрирует прохождение импульсов по материалу объекта контроля (ОК).

Для определения степени полимеризации ПКМ использовали параметр

$$b = \frac{1}{dc}, \quad (1)$$

где $d = \frac{A_1/A_0}{2h}$ — удельное ослабление УЗК; $c = 2h/\Delta t$ — скорость прохождения УЗК по толщине материала; h — толщина материала.

После подстановки имеем

$$b = \frac{2hA_0\Delta t}{2hA_1} = \frac{A_0}{A_1} \Delta t, \quad (2)$$

т.е. параметр b равен произведению величины, характеризующей ослабление УЗК, и времени прохождения сигнала. Его рассчитывали по результатам нахождения первичных параметров диагностики (A_0/A_1 , Δt).

Степень полимеризации β определяли с использованием графика корреляционной связи параметра b и β при низкой пористости материала ($V_n \leq 1\%$) или по уравнению этой связи: $\beta = \varphi(b)$.

Установили, что при увеличении степени полимеризации материала первичные параметры

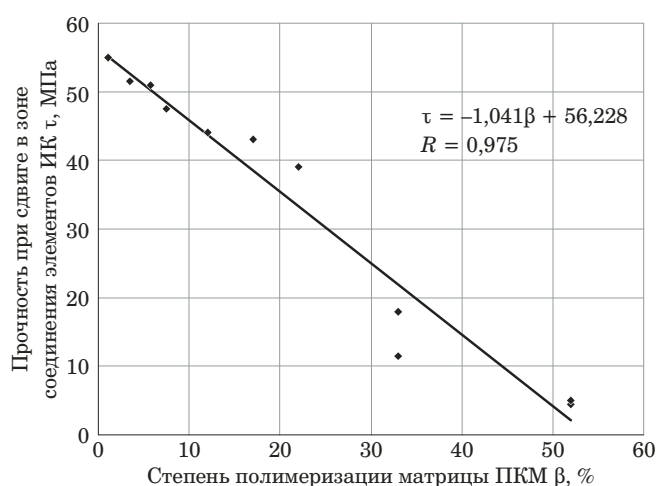


Рис. 2. Зависимость прочности при сдвиге в зоне соединения элементов ИК от степени полимеризации матрицы ПКМ

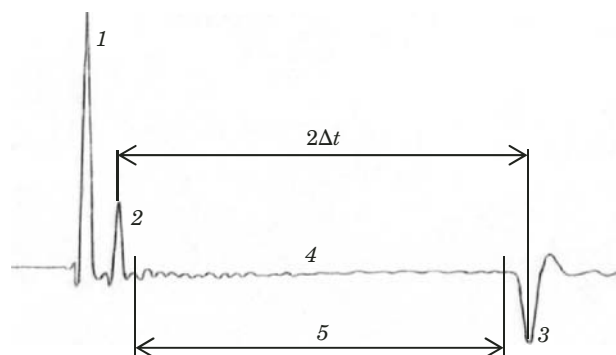


Рис. 3. Временной трек сигналов, прошедших по материалу ОК: 1 — импульс (амплитудой A) оптико-акустического генератора; 2, 3 — зондирующий (амплитудой A_0), отраженный от верхней поверхности ОК, и донный (амплитудой A_1), отраженный от противоположной стороны ОК, импульсы; 4 — структурный шум, возникающий при отражении от неоднородностей структуры материала (преимущественно от пор); 5 — участок, на котором определяют нормированную энергию w структурного шума; $2\Delta t$ — время прохождения сигнала по толщине материала в прямом и обратном направлениях

снижаются, а при уменьшении — растут, а их произведение усиливает эти изменения.

На результаты контроля влияют толщина, плотность, состав ПКМ и особенно его пористость. Поскольку колебания состава (точнее — соотношения матрицы и наполнителя), как и плотности (в той части, в какой она определяется изменением состава, а не пористости), незначительны, эти характеристики мало сказываются на результатах контроля. Что касается толщины, то она должна быть существенной (≥ 3 мм), чтобы результаты контроля были достоверными. В нашем случае образцы имели толщину 3 – 6 мм.

Пористость материала, влияющую на зависимость $b = \varphi(\beta)$, учитывали, определяя нормиро-

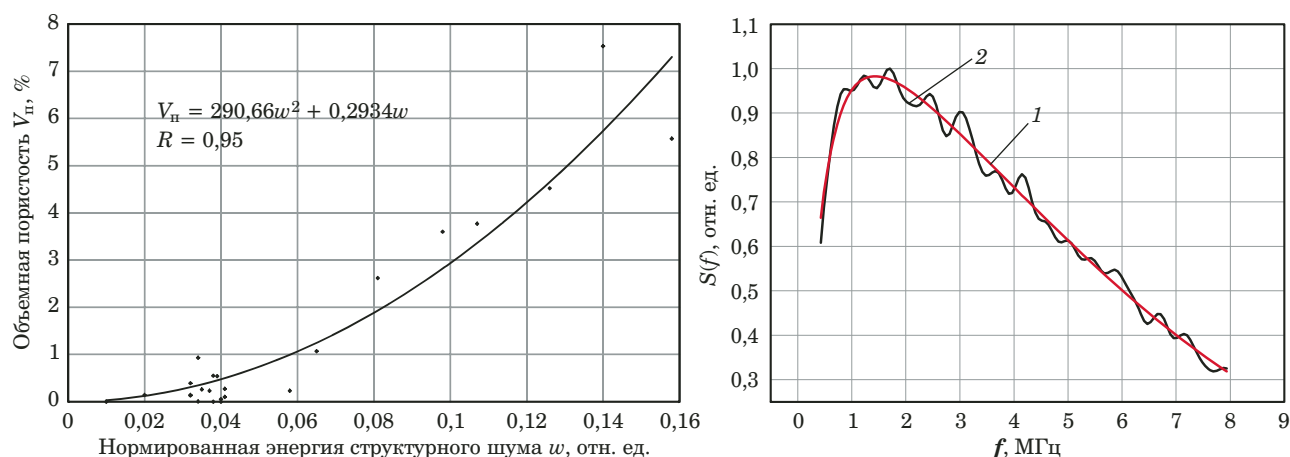


Рис. 4. Связь нормированной энергии структурного шума w с объемным содержанием пор V_n (а) и амплитудный спектр акустического сигнала на участке 5 (см. рис. 3) (б) для образца ПКМ КМУ-4э-2м: 1 — спектр; 2 — сглаженная кривая

ванную энергию w структурного шума, которая зависит от структуры ПКМ и тесно коррелирует с пористостью [40, 41]. Поэтому зависимость для степени полимеризации β матрицы приобретает вид [42]:

$$\beta = \varphi(b, w), \quad (3)$$

где

$$w = \frac{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} [S(f) - S_0(f)]^2 df}{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} S_0^2(f) df}; \quad (4)$$

($S(f)$, $S_0(f)$ — спектры рассеянного в обратном направлении и зондирующего импульсов; f — частота; $f_{\min}$, $f_{\max}$ — граничные частоты спектрального диапазона).

Связь полной нормированной энергии w структурного шума, определенной с помощью УДЛ-2М, с объемным содержанием пор V_n и спектр акустического сигнала для образца ПКМ КМУ-4э-2м представлены на рис. 4. Видно, что спектр сигнала (1) отличается характерными пиками (осцилляциями), определяемыми структурными шумами, связанными с наличием пор. Иными словами, шумовая составляющая спектра может служить мерой пористости материала.

Тесноту корреляционных связей параметров диагностики (акустических характеристик) со степенью полимеризации матрицы углепластиков, определенной методом экстрагирования, выявляли с помощью компьютерной обработки экспериментальных данных. Получили, что коэффициент корреляции R параметра b и степени полимеризации β для ПКМ КМУ-4э-2м составил 0,95.

Исследовали также зависимость изменения резонансной частоты Δf_p пьезопреобразователя, нагружаемого на испытуемые образцы, от степени полимеризации β матрицы. Однако теснота корреляционной связи ($R = 0,88$) в этом случае оказалась недостаточной для практического применения при неразрушающем контроле изделий из ПКМ.

При определении степени полимеризации матрицы по значениям основного (b) и дополнительного (w) параметров диагностики (R в этом случае не менее 0,95) алгоритм построения графиков связи β с параметрами диагностики и установления тесноты корреляционной связи следующий:

1. Изготовление образцов из ПКМ по технологии, позволяющей получить материал с различной степенью полимеризации матрицы (путем варьирования температуры и времени выдержки под давлением).
2. Определение первичных параметров диагностики (b , w).
3. Отбор навесок материала в виде стружки. Учитывая, что построение зависимостей и установление тесноты корреляционной связи носят статистический характер, для получения достоверных данных общее количество образцов должно составлять не менее 100.
4. Определение степени полимеризации матрицы в материале образцов методом экстрагирования [34].
5. Компьютерная обработка полученных результатов с помощью программы Excel (построение корреляционной связи $\beta = \varphi(b, w)$ с определением коэффициентов корреляции).

Отметим, что для большинства авиационных конструкций из ПКМ коэффициент корреляции при определении степени полимеризации связующего не должен быть ниже 0,95.

На рис. 5 представлен график для определения степени полимеризации матрицы (углепластик КМУ-4э-2м) по измеренным значениям параметров неразрушающего контроля. Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции для соответствующих диапазонов пористости материала следующие:

$$\beta = 3661,3b^{-1,45}, w_1 = (0,3 - 2,0) \text{ ед.}, R = 0,98; \quad (5)$$

$$\beta = 3370,9b^{-1,32}, w_2 = (2,1 - 3,0) \text{ ед.}, R = 0,99; \quad (6)$$

$$\beta = 3080,6b^{-1,26}, w_3 = (3,1 - 4,0) \text{ ед.}, R = 0,98. \quad (7)$$

Видно, что степенную функциональную зависимость в общем виде можно представить как

$$\beta = mb^{-n}, \quad (8)$$

где m и n — показатели, определяемые экспериментально.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенный метод позволяет с высокой точностью и достоверностью определять степень полимеризации ПКМ неразрушающим лазерно-акустическим способом возбуждения УЗК. По сравнению с другими методами контроля степени полимеризации большая точность в данном случае достигается путем учета пористости материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1. С. 3 – 33.
2. Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. Дефектоскопия и диагностика полимерных композиционных материалов акустическими методами / *Авиационные материалы*. Избранные труды 1932 – 2007: сб. науч. тр. — М., 2007. С. 342 – 347.
3. Ермолов И. Н., Ланге Ю. В. Ультразвуковой контроль. Неразрушающий контроль: справочник. — М.: Машиностроение, 2006. — 864 с.
4. Мурашов В. В. Контроль монолитных и клееных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическим импедансным методом / *Авиационная промышленность*. 2009. № 3. С. 43 – 48.
5. Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов и методы их выявления / *Контроль. Диагностика*. 2007. № 5. С. 31 – 36.
6. Мурашов В. В., Яковлева С. И. Применение акустического метода свободных колебаний для контроля конструкций, содержащих слои из неметаллических материалов / *Контроль. Диагностика*. 2017. № 10. С. 28 – 35.
7. Бакунов А. С., Мурашов В. В., Сысоев А. М. Контроль лопастей воздушного винта средствами низкочастотной акустики / *Контроль. Диагностика*. 2012. № 6. С. 72 – 74.
8. Мурашов В. В. Контроль клееных конструкций из разнородных материалов ультразвуковым реверберационным методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 12. С. 18 – 22.

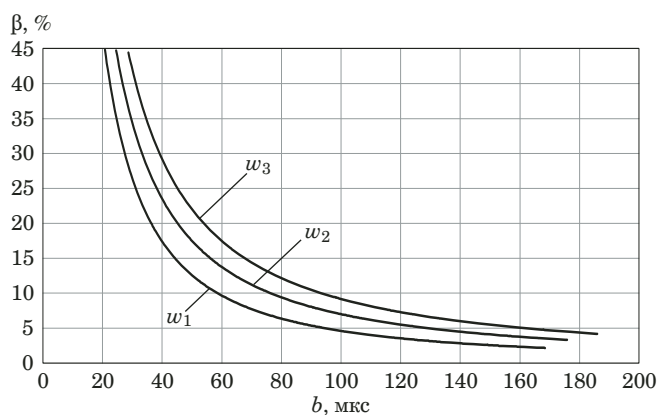


Рис. 5. График для определения степени полимеризации матрицы β по значениям основного (b) и дополнительного (w) параметров диагностики

9. Мурашов В. В., Трифонова С. И. Контроль клеевых соединений в конструкциях и изделиях из ПКМ ультразвуковым теневым методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 5. С. 15 – 23.
10. Мурашов В. В., Генералов А. С. Контроль многослойных клееных конструкций низкочастотными акустическими методами / *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 2. С. 59 – 67.
11. Murashov V. V. Identification of Areas of Absence of Adhesive Bonding between Layers in Multilayer Structures / *Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials*. 2014. Vol. 7. N 1. P. 46 – 48.
12. Мурашов В. В. Исследование характеристик акустического метода свободных колебаний / *Контроль. Диагностика*. 2017. № 3. С. 4 – 11.
13. Murashov V. V. Nondestructive testing of glued joints / *Polymer Science. Series D*. 2009. Vol. 2. N 1. P. 58 – 63.
14. Мурашов В. В. Контроль клееных конструкций акустическим импедансным методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2010. № 3. С. 13 – 20.
15. Мурашов В. В. Применение вариантов акустического импедансного метода для контроля деталей из ПКМ и многослойных клееных конструкций / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 469 – 482.
16. Мурашов В. В., Генералов А. С. Контроль изделий из ПКМ и многослойных клееных конструкций ультразвуковыми методами отражения / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1. С. 69 – 74.
17. Мурашов В. В., Трифонова С. И. Контроль качества полимерных композиционных материалов ультразвуковым временным способом велосимметрического метода / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4. С. 86 – 90.
18. Мурашов В. В. Контроль качества изделий из полимерных композиционных материалов акустическими методами / *Контроль. Диагностика*. 2016. № 12. С. 16 – 29.
19. Мурашов В. В., Слюсарев М. В. Дефектоскопия многослойных конструкций ультразвуковым резонансным методом / *Труды ВИАМ: электрон. науч.-тех. журн.* 2016. № 11. Ст. 12. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.05.2018).
20. Murashov V. V., Slyusarev M. V. Revealing Cracks in Polymer-Composite Parts and in Multilayered Glued Constructions by a Low-Frequency Acoustic Method / *Russian Journal of Non-destructive Testing*. 2016. Vol. 52. N 6. P. 324 – 331.
21. Пат. 2196982 РФ, МПК G01 N29/00. Способ определения физико-механических характеристик и состава полимерных композиционных материалов в конструкциях ультразвуковым методом / Каблов Е. Н., Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» — № 200100302; заявл. 09.01.2001; опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.

22. Пат. 2214590 РФ, МПК G01 N29/00. Способ определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов и устройство для его осуществления / Каблов Е. Н., Гуняев Г. М., Карабутов А. А. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» — № 2001135020; заявл. 26.12.2001; опубл. 20.10.2003. Бюл. № 29.
23. **Mishurov K. S., Murashov V. V.** Determination of the Composition and Density of Polymer Composite Materials in Details and Constructions by Nondestructive Methods / *Polymer Science. Series D*. 2016. Vol. 9. N 2. P 176 – 180.
24. **Мурашов В. В.** Контроль и диагностика многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическими методами. — М.: Спектр, 2016. — 244 с.
25. **Мурашов В. В., Румянцев А. Ф.** Диагностика состава и свойств полимерных композитов в деталях и конструкциях / Контроль. Диагностика. 2008. № 8. С. 13 – 17.
26. **Гершберг М. В., Илюшин С. В., Смирнов В. И.** Неразрушающие методы контроля судостроительных стеклопластиков. — Л.: Судостроение. 1971. — 124 с.
27. **Мурашов В. В.** Определение состава и плотности конструкционных углепластиков лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля / *Материаловедение*. 2014. № 11. С. 24 – 29.
28. **Kablov E., Murashov V., Rummyantsev A.** Diagnostics of Polymer Composites by Acoustic Methods / *Ultragarasas. Kaunas: Technologija*. 2006. N 2. P. 7 – 10.
29. **Murashov V.** Non-destructive testing and evaluation designs by the acoustic methods. — Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2017. — 167 p.
30. **Каблов Е. Н., Минаков В. Т., Аниховская Л. И.** Клеи и материалы на их основе для ремонта конструкций авиационной техники / *Авиационные материалы и технологии*. 2002. № 1. С. 61 – 65.
31. А. с. 1640626 СССР. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов / Орзаев В. Г., Никитин К. Е. — № 4450396/28; заявл. 27.06.1988; опубл. 07.04.1991. Бюл. № 13.
32. **Павлов И. В.** Контроль процесса отверждения эпоксидных стеклопластиков в изделиях по остаточной флуоресценции / В мире неразрушающего контроля. 2003. № 3. С. 24 – 27.
33. **Кузнецов Ю. В., Маслов В. В.** Применение СВЧ амплитудного метода для контроля отверждения материалов / В сб.: *Неразрушающие методы контроля качества изделий и конструкций из неметаллов*. — Л.: ЛДНТИ, 1982. С. 28 – 32.
34. Определение содержания растворимых продуктов в препреге и углепластике / РТМ 1.2.029–83. — М.: ВИАМ, 1983.
35. **Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б. и др.** Применение Nd:YAG-лазера с диодной накачкой в неразрушающем ультразвуковом контроле графито-эпоксидных композитов / *Контроль. Диагностика*. 2002. № 11. С. 24 – 29.
36. **Карабутов А. А., Мурашов В. В., Подымова Н. Б.** Диагностика слоистых композитов с помощью лазерного оптико-акустического преобразователя / *Механика композитных материалов*. 1999. Т. 35. № 1. С. 125 – 134.
37. **Karabutov A. A., Murashov V. V., Podymova N. B., et al.** Nondestructive Characterisation of Layered Composite Materials with a Laser Optoacoustic Sensor / *Nondestructive Evaluation of Materials and Composites II*. Vol. 3396. — San Antonio: SPIE — The International Society for Optical Engineering, 1998. P. 103 – 111.
38. **Мурашов В. В., Алексашин В. М.** Контроль прочности зоны соединения элементов интегральных конструкций из полимерных композитов ультразвуковым методом / *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. № 7. С. 15 – 19.
39. **Обухова Н. С., Лепикаш Е. Р. и др.** Применение дифференциально-сканирующей калориметрии в технологии формования ПКМ / XVII НТК «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»: тезисы докладов. Ч. 2. — Обнинск, 2004. С. 69 – 73.
40. **Мурашов В. В.** Определение прочностных характеристик углепластиков в монолитных и интегральных конструкциях лазерно-акустическим способом ультразвукового контроля / *Материаловедение*. 2016. № 11. С. 9 – 16.
41. **Мурашов В. В., Румянцев А. Ф.** Определение прочности соединения деталей интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов ультразвуковым методом / *Контроль. Диагностика*. 2006. № 4. С. 45 – 51.
42. Пат. 2231054 РФ, МПК G01 N 29/00. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов / Каблов Е. Н., Мурашов В. В., Румянцев А. Ф. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ». — № 202132275; заявл. 03.12.2002; опубл. 20.06.2004. Бюл. № 17.

REFERENCES

1. **Kablov E. N.** Innovative development FGUP “VIAM” SSC RF on implementation of the “Strategic directions of development of materials and technologies of their reprocessing for the period till 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1. P. 3 – 33 [in Russian].
2. **Murashov V. V., Rummyantsev A. F.** Defektoskopiya i diagnostics of polymeric composite materials by acoustic methods / *Aviation materials. Selected works 1932 – 2007: collection*. — Moscow, 2007. P. 342 – 347 [in Russian].
3. **Ermolov I. N., Lange Yu. V.** Ultrasonic control. Non-destructive testing: Reference book. — Moscow: Mashinostroenie, 2006. — 864 p. [in Russian].
4. **Murashov V. V.** Control of monolithic and glued constructions from polymeric composite materials by acoustic impedance method / *Aviats. Promyshl.* 2009. N 3. P. 43 – 48 [in Russian].
5. **Murashov V. V., Rummyantsev A. F.** Defects in parts of monolithic and multilayer structures made of polymer composite materials and methods for their detection / *Kontrol. Diagn.* 2007. N 5. P. 31 – 36 [in Russian].
6. **Murashov V. V., Yakovleva S. I.** Application of acoustic method of free vibration for control of the constructions containing layers from non-metallic materials / *Kontrol. Diagn.* 2017. N 10. P. 28 – 35 [in Russian].
7. **Bakunov A. S., Murashov V. V., Sysoev A. M.** Control of the propeller blades by means of low-frequency acoustics / *Kontrol. Diagn.* 2012. N 6. P. 72 – 74 [in Russian].
8. **Murashov V. V.** Control of glued constructions from diverse materials by ultrasonic reverberation method / *Klei. Germet. Tekhnol.* 2015. N 12. P. 18 – 22 [in Russian].
9. **Murashov V. V., Trifonova S. I.** Control of glued joints in constructions and products from PCM ultrasonic through transmission method / *Klei. Germet. Tekhnol.* 2015. N 5. P. 15 – 23 [in Russian].
10. **Murashov V. V., Generalov A. S.** Control multilayer adhesive constructions of low-frequency acoustic methods / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2014. N 2. P. 59 – 67 [in Russian].
11. **Murashov V. V.** Identification of Areas of Absence of Adhesive Bonding between Layers in Multilayer Structures / *Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials*. 2014. Vol. 7. N 1. P. 46 – 48.
12. **Murashov V. V.** Research of characteristics of acoustic method of free vibration / *Kontrol. Diagn.* 2017. N 3. P. 4 – 11 [in Russian].
13. **Murashov V. V.** Nondestructive testing of glued joints / *Polymer Science. Series D*. 2009. Vol. 2. N 1. P. 58 – 63.
14. **Murashov V. V.** Control of glued constructions by acoustic impedance method / *Klei. Germet. Tekhnol.* 2010. N 3. P. 13 – 20 [in Russian].
15. **Murashov V. V.** Application of options of the acoustic impedance method for control of details from PCM and of multilayer glued constructions / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N S. P. 469 – 482 [in Russian].
16. **Murashov V. V., Generalov A. S.** PCM products and multilayer glued structures testing by ultrasonic reflection methods / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N 1. P. 69 – 74 [in Russian].
17. **Murashov V. V., Trifonova S. I.** Fiber reinforced plastics quality control using ultrasonic time-of-flight velocimetric technique / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 4. P. 86 – 90 [in Russian].
18. **Murashov V. V.** Quality control of products from polymeric composite materials by acoustic methods / *Kontrol. Diagn.* 2016. N 12. P. 16 – 29 [in Russian].

19. **Murashov V. V., Slyusarev M. V.** Nondestructive testing of multilayer constructions by ultrasonic resonance method / Tr. VIAM. 2016. N 11. St. 12. <http://www.viam-works.ru> (accessed 25.05.2018) [in Russian].
20. **Murashov V. V., Slyusarev M. V.** Revealing Cracks in Polymer-Composite Parts and in Multilayered Glued Constructions by a Low-Frequency Acoustic Method / Russian Journal of Non-destructive Testing. 2016. Vol. 52. N 6. P. 324 – 331.
21. RF Pat. 2196982, MPK G01 N29/00. Technique of definition of physical and mechanical characteristics and composition of polymeric composite materials in constructions by ultrasonic method / Kablov E. N., Murashov V. V., Rummyantsev A. F., et al.; applicant and owner FGUP "VIAM". — N 2001100302; appl. 09.01.2001; publ. 20.01.2003. Byull. N 2 [in Russian].
22. RF Pat. 2214590, MPK G01 N 29/00. Technique of definition of physical and mechanical characteristics of polymeric composite materials and the device for its implementation / Kablov E. N., Gunyaev G. M., Karabutov A. A., et al.; applicant and owner FGUP "VIAM". — N 2001135020; appl. 26.12.2001; publ. 20.10.2003. Byull. N 29 [in Russian].
23. **Mishurov K. S., Murashov V. V.** Determination of the Composition and Density of Polymer Composite Materials in Details and Constructions by Nondestructive Methods / Polymer Science. Series D. 2016. Vol. 9. N 2. P. 176 – 180.
24. **Murashov V. V.** Control and diagnostics of multilayer constructions from polymeric composite materials by acoustic methods. — Moscow: Spektr, 2016. — 244 p. [in Russian].
25. **Murashov V. V., Rummyantsev A. F.** Diagnostics of structure and properties of polymeric composites in details and constructions / Kontrol. Diagn. 2008. N 8. P. 13 – 17 [in Russian].
26. **Gershberg M. V., Ilyushin S. V., Smirnov V. N.** Nondestructive control methods of shipbuilding GFRPs. — Leningrad: Sudostroenie, 1971. — 124 p. [in Russian].
27. **Murashov V. V.** Definition of structure and density constructional CFRPs by the laser and acoustic way of ultrasonic control / Materialovedenie. 2014. N 11. P. 24 – 29 [in Russian].
28. **Kablov E., Murashov V., Rummyantsev A.** Diagnostics of Polymer Composites by Acoustic Methods / Ultragarasas. Kaunas: Technologija. 2006. N 2. P. 7 – 10.
29. **Murashov V.** Non-destructive testing and evaluation designs by the acoustic methods. — Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2017. — 167 p.
30. **Kablov E. N., Minakov V. T., Anikhovskaya L. I.** Glues and materials on their basis for repair of constructions of aviation engineering / Aviats. Mater. Tekhnol. 2002. N 1. P. 61 – 65.
31. USSR Inventor's Certificate 1640626. Technique of definition of polymerization degree of composite materials / Orzaev V. G., Nikitin K. E. — N 4450396/28; appl. 27.06.1988; publ. 07.04.1991. Byull. N 13 [in Russian].
32. **Pavlov I. V.** Control of process of solidification of epoxy GFRPs in products on residual fluorescence / V Mire Nerazrush. Kontr. 2003. N 3. P. 24 – 27 [in Russian].
33. **Kuznetsov Yu. V., Maslov V. V.** Use of the microwave oven of amplitude method for control of curing of materials / Non-destructive methods of quality control of products and structures made of non-metals. — Leningrad: Izd. LDNTP, 1982. P. 28 – 32 [in Russian].
34. Determination of the content of soluble products in prepreg and CFRP / RTM 1.2.029–83. — Moscow: VIAM, 1983 [in Russian].
35. **Karabutov A. A., Pelivanov I. M., Podimova N. B., Reznikov A. V.** Use of the Nd:YAG-laser with diode pumping in non-destructive ultrasonic testing of graphite-epoxy composites / Kontrol. Diagn. 2002. N 11. P. 24 – 29 [in Russian].
36. **Karabutov A. A., Murashov V. V., Podimova N. B.** Laser optical acoustic transducers for inspection of layered composites / Mekh. Kompozit. Mater. 1999. Vol. 35. N 1. P. 125 – 134 [in Russian].
37. **Karabutov A. A., Murashov V. V., Podimova N. B., et al.** Nondestructive Characterisation of Layered Composite Materials with a Laser Optoacoustic Sensor / Nondestructive Evaluation of Materials and Composites II. Vol. 3396. — San Antonio: SPIE — The International Society for Optical Engineering, 1998. P. 103 – 111.
38. **Murashov V. V., Aleksashin V. M.** Control of durability of zone of connection of elements of integral constructions from polymeric composites by ultrasonic method / Klei. Germet. Tekhnol. 2014. N 7. P. 15 – 19 [in Russian].
39. **Obukhova N. S., Lepikash E. R., et al.** Application of differential scanning calorimetry in technology of formation of PCM / Abstrs. of the XVII Sci.-Tech. Congr. "Designs and technologies for producing products from non-metallic materials". Part 2. — Obninsk, 2004. P. 69 – 73 [in Russian].
40. **Murashov V. V.** Definition of strength characteristics CFRPs in monolithic and integral constructions by the laser and acoustic technique of ultrasonic control / Materialovedenie. 2016. N 11. P. 9 – 16 [in Russian].
41. **Murashov V. V., Rummyantsev A. F.** Determination of durability of connection of details of integral constructions from polymeric composite materials by ultrasonic method / Kontrol. Diagn. 2006. N 4. P. 45 – 51 [in Russian].
42. RF Pat. 2231054, MPK G01 N 29/00. Technique of definition of polymerization degree of composite materials / Kablov E. N., Murashov V. V., Rummyantsev A. F., et al.; applicant and owner FGUP "VIAM". — N 2002132275; appl. 03.12.2002; publ. 20.06.2004. Byull. N 17 [in Russian].

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-40-41>**ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛА НА ДИАТЕРМИЧЕСКОМ КАЛОРИМЕТРЕ СЖИГАНИЯ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАГРЕВА КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО СОСУДА**

© Лев Борисович Машкинов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН, г. Черноголовка, Россия; e-mail: mashkinov@ism.ac.ru

*Статья поступила 27 июля 2018 г. Поступила после доработки 22 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Предложен способ измерения количества теплоты на диатермическом калориметре сжигания, основанный на заправке калориметрического сосуда при комнатной температуре и размещении его в измерительной ячейке (прибор предварительно выводится на постоянную температуру) без нагрева в отдельном термостате. Введение «холодного» сосуда в ячейку и последующее выделение реакционного тепловыделения практически взаимно уравновешиваются, что снижает нагрузку на терморегулятор калориметра. Отметим, что при этом регистрируется не только импульсное тепловыделение, но и тепловыделение неограниченной длительности, а исключение термостата предварительного нагрева существенно упрощает конструкцию прибора.

Ключевые слова: количество теплоты; диатермический калориметр; ячейка; импульсное тепловыделение.

MEASUREMENT OF THE AMOUNT OF HEAT USING A DIATHERMIC COMBUSTION CALORIMETER WITHOUT PREHEATING OF THE CALORIMETER VESSEL IN A THERMOSTAT

© Lev B. Mashkinov

Merzhanov Institute of structural macrokinetics and materials science, RAS, Chernogolovka, Russia; e-mail: mashkinov@ism.ac.ru

Received July 27, 2018. Revised February 22, 2019. Accepted February 25, 2019.

A new method for measuring the amount of heat on the diathermic combustion calorimeter is presented. The method is based on filling the calorimeter vessel at room temperature and placing of the vessel in the measuring cell of the calorimeter (calorimeter is preliminary brought to a constant temperature) without preheating of the vessel in an isolated thermostat. Placing of a "cold" vessel into the cell and subsequent release of the reactive heat virtually balance each other, thus reducing the load on the temperature controller of the calorimeter. Note that not only pulse, but also the heat release of unrestricted continuance is recorded. Elimination of the preheating thermostat obviously simplifies the device design. The method has been patented.

Keywords: heat amount; diathermic calorimeter; cell; pulse heat release.

Быстродействующий калориметр сжигания (БКС) применяют для измерения тепловыделения при различных физико-химических процессах, например, самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). С его помощью также определяют теплотворную способность энергетического топлива (твердого, жидкого, газообразного) [1 – 3].

Обычно в БКС используют печь предварительного нагрева калориметрического сосуда, ко-

торый затем помещают в измерительную калориметрическую ячейку. При уменьшении теплового потока до регулярного (экспоненциального) режима (рис. 1, точка *Б*) происходит инициирование реакции в сосуде, рост теплового потока до его повторного спада и регуляризации (точка *Г*). Это позволяет автоматически вычитать «хвосты» экспонент (области *МБЕ*, *КГД*), сокращая тем самым время измерения.

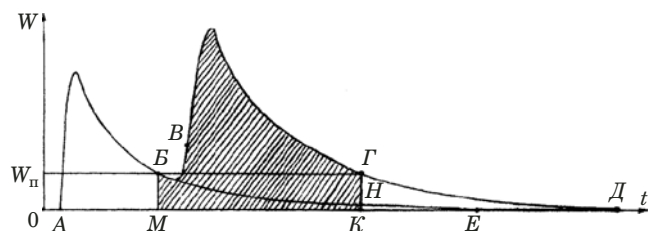


Рис. 1. Зависимость $U(t)$ при традиционном способе измерения

Помимо БКС часто используют автоматический калориметр сжигания (АКС) [2 – 5], конструктивно выполненный аналогично. В качестве преобразователя теплового импульса в напряжение в нем применяют батареи термопар. Недостаток АКС — низкая надежность, связанная с трудностью электрической изоляции батарей термопар (до 1000 шт.) от измерительной ячейки и массивного блока. В случае нарушения электрического контакта даже одной термопары резко возрастает погрешность измерения.

Существует конструкция калориметра с водяным термостатированием [4], при котором воду до начала измерения прокачивают насосом из отдельной емкости с поддерживаемой постоянной температурой. Однако это значительно усложняет конструкцию прибора.

Предлагаемый метод значительно упрощает конструкцию калориметра за счет исключения термостатируемой печи предварительного нагрева калориметрического сосуда с веществом и программирования процесса измерения. Ход измерения отображается на дисплее прибора в виде графика (рис. 2), на котором нулевое значение теплового потока соответствует температуре калориметра 32 °С.

Чтобы не перегружать аналого-цифровой преобразователь, выходное напряжение усилителя $U \sim W(t)$ ограничили 9 В (точка А). Калориметрический сосуд нагревался и наступал регулярный (экспоненциальный) режим (точка В). Соответствующее ему пороговое значение $W_n \sim W_{n1}$ ранее было найдено экспериментально и составило 0,2 В. Погрешность измерения тепловыделения не превышает $\pm 0,2\%$.

В точке В автоматически инициировался исследуемый тепловой процесс в сосуде и «запускалось» интегрирование теплового потока (заштрихованная область между временными интервалами t_1 и t_2). Значение интеграла обозначим Q_1 . Реакционное тепловыделение и интегрирование соответствующего сигнала продолжались между t_2 и t_3 . В точке D вновь наступал регулярный режим охлаждения калориметрического сосуда до постоянной рабочей температуры прибора (по абсолютной величине $W_{n1} = W_{n2}$ и прекращалось интегрирование потока (значение интеграла Q_2).

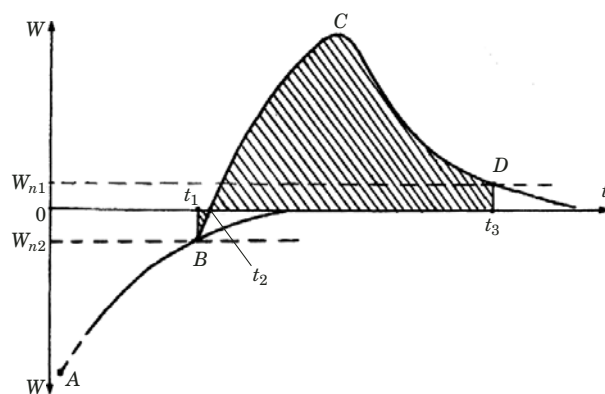


Рис. 2. Процесс измерения по предлагаемому методу без предварительного нагрева

Интегралы (количество теплоты) «хвостов» экспонент нагрева и охлаждения находили по формуле:

$$Q_3 = 2K \int_0^{\infty} W_n e^{-t/\tau} dt,$$

где K — калибровочный коэффициент; W_n — порог регуляризации; τ — постоянная времени калориметра.

Количество теплоты в «хвостах» экспонент Q_3 может быть найдено и экспериментально.

Полное значение измеренного количества теплоты получали суммированием $Q_1 + Q_2 + Q_3$.

Таким образом, предложенный подход позволяет упростить конструкцию калориметра и повысить точность измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2504744 РФ, МПК G01K 17/00. Способ измерения импульса тепла / Машкин Л. Б.; заявитель и патентообладатель ИСМАН. — № 2011117810/28; заявл. 03.05.2011; опубл. 20.01.2014. Бюл. № 2.
2. А. с. 637732 СССР. Способ измерения импульса тепла / Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Неганов А. С.; заявитель Отделение института химической физики АН СССР. — № (21)21.21469/18-10; заявл. 04.04.1975; опубл. 15.12.1978. Бюл. № 46.
3. Frauenfelder R. New automatic heat flow calorimeter / Rev. Sci. Instrum. 1978. N 49(4). P. 452 – 455.
4. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. — М.: Иностранная литература, 1963.
5. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия. — Львов: Изд. Львовского государственного университета, 1981.

REFERENCES

1. RF Pat. 2504744, IPC G01K 17/00. Measuring method of pulse heat / Mashkin L. B.; applicant and patentee ISMAN. — N 2011117810/28; appl. 03.05.2011; publ. 20.01.2014. Byull. N 2 [in Russian].
2. USSR Inventor's Certificate 637732. A method of measuring the pulse heat / Halperin L. N., Kolesov Yu. R., Neganov A. S.; applicant Institute of chemical physics. — N (21)21.21469/18-10; appl. 04.04. 1975; publ. 15.12.1978. Byull. N 46 [in Russian].
3. Frauenfelder R. New automatic heat flow calorimeter / Rev. Sci. Instrum. 1978. N 49(4). P. 452 – 455.
4. Calvet E., Prat A. Microcalorimetry. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1963 [Russian translation].
5. Anatyshuk L. I., Luste O. Ya. Microcalorimetry. — Lvov: Izd. Lvov. gos. univ., 1981 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics: strength,
durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-42-49>**ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПАРОПРОВОДНЫХ
ЦЕНТРОБЕЖНО-ЛИТЫХ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 15X1M1Ф****© Евгений Алексеевич Гринь, Татьяна Васильевна Перевезенцева,
Вардан Аветикович Саркисян**Всероссийский теплотехнический научно-исследовательский институт, Москва, Россия;
e-mail: E.A.Grin@vti.ru; TVPerevesentseva@vti.ru; VASarkisyan@vti.ru*Статья поступила 13 марта 2018 г. Поступила после доработки 14 июня 2018 г.
Принята к публикации 15 ноября 2018 г.*

Обоснована актуальность оценки характеристик трещиностойкости металла центробежно-литых (ЦБЛ) труб из стали 15X1M1Ф. Отмечены характерные особенности исследуемого металла и приведена методика проведения испытаний на трещиностойкость. Исследованы три модификации металла ЦБЛ труб в исходном состоянии, отличающиеся степенью развития ликвационной неоднородности, и две модификации металла с примерно одинаковой степенью структурной неоднородности, отличающиеся сроками наработки в составе действующего оборудования. Показано, что уменьшение интенсивности ликвационного повреждения структуры металла практически не влияет на уровень его прочностных характеристик, но сопровождается повышением пластических свойств и ударной вязкости. Представлены результаты исследований трещиностойкости центробежно-литых труб из стали 15X1M1Ф при статическом и циклическом нагружении, а также при длительном статическом нагружении в условиях высокотемпературной ползучести. Показано, что увеличение степени структурной неоднородности центробежно-литой стали оказывает негативное влияние на характеристики статической трещиностойкости; в меньшей мере это отражается на циклической трещиностойкости ЦБЛ стали и практически не влияет на ее трещиностойкость при ползучести. С увеличением продолжительности наработки металла в составе действующих паропроводов циклическая трещиностойкость незначительно уменьшается, в то время как характеристики длительной статической трещиностойкости существенно снижаются. Установлено, что сварные соединения паропроводов из центробежно-литых труб обладают существенно более низкой трещиностойкостью в условиях ползучести по сравнению с основным металлом. В результате статистической обработки экспериментальных данных получены кинетические диаграммы циклической и длительной статической трещиностойкости при ползучести ЦБЛ стали 15X1M1Ф. Продемонстрированы результаты практического применения полученных характеристик трещиностойкости металла ЦБЛ труб для решения задач по обеспечению надежной эксплуатации паропроводов тепловых электростанций на стадии выработки остаточного ресурса.

Ключевые слова: паропроводы горячего промперегрева; центробежно-литые трубы; структурная неоднородность; сварные соединения; трещиностойкость; скорость роста трещины; усталость; ползучесть; живучесть.

**CRACK RESISTANCE OF CENTRIFUGAL-CAST STEAM PIPES
MADE OF STEEL 15Kh1M1F****© Evgeny A. Grin, Tatyana V. Perevezentseva, Vardan A. Sarkisyan**All-Russia Thermal Engineering Institute, Moscow, Russia;
e-mail: E.A.Grin@vti.ru; TVPerevesentseva@vti.ru; VASarkisyan@vti.ru*Received March 13, 2018. Revised June 14, 2018. Accepted November 15, 2018.*

Significance of assessing the characteristics of crack resistance of centrifugal-cast (CFC) tubes made of steel 15Kh1M1F is substantiated. The characteristic features of the metal under study are considered along with the methodology of crack resistance tests. Three modifications of the metal of the CFC pipes in the initial state, that differ in the degree of developed segregation heterogeneity, and two modifications

of the metal with almost the same degree of structural heterogeneity, which differ in the running time as a part of the operating equipment are studied. It is shown that a decrease in the intensity of the segregational damage of the metal structure has almost no effect on the level of the strength characteristics, but is accompanied by an increase in the plastic properties and toughness of the metal. We present the results of studying crack resistance of centrifugal-cast pipes (steel 15Kh1M1F) under static, cyclic and prolonged static loading in conditions of high-temperature creep. It is shown that an increase in the degree of structural heterogeneity of the CFC steel adversely affects the characteristics of static crack resistance and cyclic crack resistance as well, but to a far lesser extent and has little if any effect on the crack resistance of the CFC steel at creep. Cyclic crack resistance slightly decreases with increase of the operating time of the metal in functioning pipelines, whereas the characteristics of the prolonged static crack resistance get worse significantly. It is shown that welded joints of the CFC pipelines have a substantially lower crack resistance under creep conditions compared to the base metal. Statistical processing of the experimental data is used to get kinetic diagrams of cyclic and prolonged static crack resistance of 15X1M1F CFC-steel in creep conditions. The results of practical applications of the obtained crack resistance characteristics of the metal of the CFC pipes are demonstrated with a focus on the problems of ensuring the reliable operation of the steam pipelines of thermal power plants at the end of their service lifetime.

Keywords: hot reheat steam pipelines; centrifugal cast tubes; structural heterogeneity; welded joints; crack resistance; crack growth rate; fatigue; creep; survivability.

Введение

При создании энергоустановок единичной мощностью 300, 500 и 800 МВт тепловых электростанций (ТЭС) возникла потребность в применении труб большого диаметра для сооружения паропроводов горячего промперегрева (ГПП). С этой целью в Советском Союзе в конце 70-х годов прошлого века была разработана и реализована технология изготовления крупно-размерных труб диаметром до 920 мм методом центробежного литья. На ряде ТЭС в составе мощных энергоблоков, введенных в эксплуатацию в конце 80-х – начале 90-х годов, до настоящего времени работают паропроводы ГПП, изготовленные из центробежно-литых (ЦБЛ) труб. В связи с внушительной наработкой этих трубопроводов остро стоит проблема продления сроков их службы сверхнормативного ресурса (100 тыс. ч).

Основным негативным последствием технологии изготовления ЦБЛ труб является наличие в большинстве отливок структурной неоднородности типа ликвационной полосчатости [1]. Ликвационные прослойки локализуются, как правило, по границам дендритных зерен, и в этих зонах при микроструктурном анализе обнаруживаются технологические дефекты в виде участков скопления пор и микротрещин [1]. Поэтому при оценке состояния металла ЦБЛ труб особую актуальность приобретает задача использования, помимо традиционных критериев (длительная прочность, ползучесть), локальных критериев прочности и ресурса материала, характеризующих его работоспособность на стадии длительной эксплуатации. К таким критериям в силу специфики структурного состояния металла ЦБЛ труб должны быть отнесены критерии механики разрушения, т.е. характеристики трещиностойкости материала [2]. На основании данных о характеристиках трещиностойкости материала ЦБЛ

труб открывается возможность объективно анализировать состояние и прогнозировать остаточный ресурс паропроводов ГПП с учетом наличия исходных технологических дефектов и оценки возможности их развития в условиях эксплуатации. В статье изложена методика и представлены результаты исследований характеристик статической, циклической и длительной статической в условиях ползучести трещиностойкости стали 15X1M1Ф в ЦБЛ исполнении с учетом особенностей ее структурного состояния.

Материал и методика исследований

Исследовали центробежно-литые трубы из стали 15X1M1Ф производства завода «Буммаш» (г. Ижевск): две трубы (плавки «А» и «Б») $\varnothing 920 \times 32$ мм в исходном состоянии, включая стыковое сварное соединение, и две трубы $\varnothing 630 \times 25$ мм после эксплуатации в составе паропровода (при температуре 545 °С). Одна из этих труб имела наработку ~56 тыс. ч, другая — около 100 тыс. ч. Технологическая схема производства ЦБЛ труб включает: выплавку стали; центробежную отливку труб на литейных машинах; механическую обработку труб (в размер). Термическая обработка ЦБЛ труб проводится по режиму противотокенного отжига, гомогенизации, нормализации (970 – 1000 °С) и отпуска (730 – 750 °С). Одну из исследуемых в состоянии поставки труб плавки «А» механически обрабатывали на заводе наполовину — только по наружному диаметру (толщина стенки составляла 50 мм), другую трубу (плавки «Б») обтачивали с обеих сторон. Как уже отмечено, микроструктурное состояние металла ЦБЛ труб характеризуется наличием ликвационных зон, содержащих в массовом количестве микропоры, неметаллические включения, микротрещины. В связи с этим

был проведен металлографический анализ структуры металла исследуемых труб. Результаты анализа продемонстрировали качественное отличие микроструктуры металла труб плавов «А» и «Б» (обе в исходном состоянии) в части поражения ликвационными зонами. Максимальное количество ликваций наблюдалось в районе внутреннего (необработанного) слоя трубы плавки «А», затем их интенсивность снижалась с переходом к наружному слою (после обработки) этой же трубы, а наименьшая поврежденность ликвациями отмечена в металле трубы плавки «Б». Микроструктура металла труб после наработки (56 и 100 тыс. ч) качественно мало отличалась по степени ликвационной поврежденности от металла исходной трубы плавки «Б». Таким образом, исходный металл был представлен фактически тремя различными состояниями; при этом его качество с точки зрения развитости структурной и механической неоднородности постепенно улучшалось с переходом от внутреннего к наружному слою трубы плавки «А» и далее — к материалу трубы плавки «Б». В дальнейшем будем условно обозначать эти состояния как 1, 2 и 3 соответственно. Кроме того, исследовали металл после наработки 56 и 100 тыс. ч — состояния 4 и 5 соответственно.

Химический состав всех исследованных вырезов металла отвечал требованиям технических условий (ТУ 108-874-79) на трубы из стали 15Х1М1Ф в центробежно-литом исполнении. Механические свойства металла для всех исследованных состояний приведены в таблице. Из нее следует, что уменьшение интенсивности ликвационного повреждения структуры металла (переход от состояния 1 к состоянию 2 и далее — к 3) не оказывает позитивного влияния на уро-

вень прочностных свойств, в то время как пластические свойства при этом повышаются. Одновременно возрастают также характеристики ударной вязкости металла: при комнатной температуре значения KCU (Менаже) 0,45 МДж/м² для состояния 1 увеличиваются до 2,04 МДж/м² для состояния 2 и далее — до 2,30 МДж/м² для состояния 3. Аналогичную тенденцию демонстрирует ударная вязкость по Шарпи. Кроме того, характерна тенденция к снижению прочностных свойств металла ЦБЛ труб с увеличением длительности наработки (см. таблицу), что согласуется с результатами, полученными ранее [1].

Исследование характеристик циклической и длительной статической трещиностойкости проводили также для стыковых сварных соединений ЦБЛ труб в исходном состоянии и после наработки 56 и 100 тыс. ч. Механические свойства исследованных сварных соединений не выходили за рамки требований нормативно-технической документации [3], при этом, как и для металла ЦБЛ труб, имело место снижение прочностных свойств для сварных соединений с наработкой по сравнению с исходным состоянием.

Характеристики трещиностойкости металла ЦБЛ труб исследовали с использованием компактных образцов внецентренного растяжения толщиной 25 мм (стандартный тип СТ-1) [5]. Образцы вырезали таким образом, что для испытаний основного металла плоскость надреза образца была ориентирована в радиально-осевом сечении трубы, а для испытаний сварного соединения — в поперечном сечении, т.е. параллельно линии сплавления. На всех испытываемых образцах выращивали исходные усталостные трещины в соответствии с установленными требованиями [4]. На лицевых гранях образцов, предна-

Механические свойства центробежно-литой стали 15Х1М1Ф

Состояние металла	Условное обозначение	Температура, °С	Механические свойства*					
			σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %	KCU , МДж/м ²	KCV , МДж/м ²
Исходное, плавка «А»	1	20	594	405	14,6	46,1	0,45	0,39
		545	387	295	15,8	59,3	0,56	—
	2	20	536	337	22,2	72,8	2,04	0,73
		545	361	281	23,1	81,7	2,01	—
Исходное, плавка «Б»	3	20	512	319	24,9	76,9	2,30	1,51
		545	370	266	24,1	82,8	1,67	—
После наработки 56 тыс. ч	4	20	481	260	24,8	73,4	2,46	—
		545	326	244	34,7	85,1	2,81	—
После наработки 100 тыс. ч	5	20	417	215	26,5	81,8	3,50	—
		545	311	190	28,5	82,5	3,20	—
ТУ 108-874-79	—	20	490 – 686	≥314	≥16	≥45	≥0,4	—

* Приведены усредненные значения свойств по результатам испытаний трех образцов.

значенных для исследования кинетики трещин в условиях ползучести (длительная статическая трещиностойкость), выполняли поверхностные боковые надрезы (пазы) треугольного профиля в продолжении основного надреза образца — для стимулирования развития трещины в фиксированной плоскости боковых надрезов.

Испытания на статическую и циклическую трещиностойкость проводили на испытательных машинах повторно-статического действия типа УМЭ-10ТМ; образцы имели необходимую оснастку. При испытаниях на статическую трещиностойкость регистрировали диаграмму разрушения согласно ГОСТ 25.506–85 [4]. Частота нагружения при циклических испытаниях составляла около 0,1 Гц. Для нагрева образцов при высокотемпературных испытаниях (статических и циклических) использовали термокамеры (печи) с полуавтоматической регулировкой температуры. При циклических испытаниях длину развивающейся трещины в образце измеряли визуально с помощью катетометра. Для этого в процессе высокотемпературных испытаний периодически отключали питание электропечи и поднимали ее (вертикальное перемещение предусматривалось конструкцией печи), обеспечивая обзор образца.

Испытания на статическую трещиностойкость в условиях ползучести проводили на серийных установках АИМА5-1. Нагревательные печи и система управления нагревом установки были усовершенствованы в целях повышения точности и плавности регулировки температурного режима испытаний. В печи располагалась цепочка из двух образцов, последовательно включенных в силовую цепь машины. Для регистрации раскрытия (перемещения) берегов надреза образца на захватах устанавливали специальную оснастку, обеспечивающую возможность измерения параметра раскрытия за пределами горячей зоны.

При проведении испытаний на трещиностойкость в условиях ползучести перемещения берегов надреза образца измеряли с периодичностью 2 – 4 ч. На начальном этапе испытаний для фиксации момента страгивания трещины проводили частичную (~10 % от заданной нагрузки) разгрузку образца с последующим догрузением до заданного уровня. Периодичность частичной разгрузки составляла не более двух часов. При отклонении тангенса угла наклона кривой нагрузка — перемещение более чем на 5 % от исходного значения дальнейшую периодическую разгрузку прекращали и данный момент времени считали началом роста трещины в условиях ползучести. Длительность испытаний задавали условием достижения образцом перемещения 1,0 – 2,0 мм. По достижении этой величины перемещения об-

разец снимали с испытаний и доламывали при комнатной температуре на виброустановке. На изломе образца измеряли с помощью инструментального микроскопа длины исходной — усталостной (l_0) и конечной (l_c) трещин. Измерения выполняли по девяти точкам, равноотстоящим друг от друга по толщине сечения образца. Усредненную величину подраста трещины за время испытаний определяли как $\Delta \bar{l} = \bar{l}_c - \bar{l}_0$, где $\bar{l}_c$ и $\bar{l}_0$ — усредненные значения длин конечной и исходной трещин.

Коэффициент интенсивности напряжений (КИН) для компактного образца с боковыми пазами рассчитывали по формуле [6]

$$K_1 = K_{1s}(B/B_N)^{0,68}, \quad (1)$$

где K_{1s} — значение КИН для компактного образца в стандартном исполнении [5]; $(B/B_N)^{0,68}$ — член, учитывающий влияние боковых пазов (B и B_N — толщина образца в брутто и нетто сечениях соответственно).

Результаты исследований и их анализ

Статическая трещиностойкость (вязкость разрушения)

Определяли статическую трещиностойкость исходного металла центробежно-литой стали 15Х1М1Ф в трех различных состояниях: высокого (1), среднего (2) и умеренного (3) уровней ликвационной неоднородности. Для этих трех состояний (трубы плавов «А» и «Б») металл испытывали при комнатной температуре, а образцы из плавки «Б» (состояние 3) — также при 545 °С, соответствующей температуре эксплуатации паропровода. При испытаниях металла всех трех состояний при комнатной температуре получены диаграммы разрушения типа 1 [4] с нулевым подрастом трещины, что дало возможность прямого определения величины критического КИН (K_{1c}). В результате обработки данных эксперимента установлено, что по мере снижения ликвационной неоднородности металла с переходом от внутреннего (1) к наружному (2) слою трубы плавки «А», а затем — к материалу трубы плавки «Б» (3) характеристика вязкости разрушения K_{1c} монотонно повышается, принимая значения 60,8; 73,3 и 85,6 МПа · м^{1/2} соответственно. Следовательно, полученный результат демонстрирует чувствительность статической трещиностойкости (K_{1c}) к структурному состоянию металла. Характерно, что определенные по результатам испытаний на ударную вязкость (по Шарпи) значения критической температуры хрупкости (T_K) данного металла также проявляли аналогичную

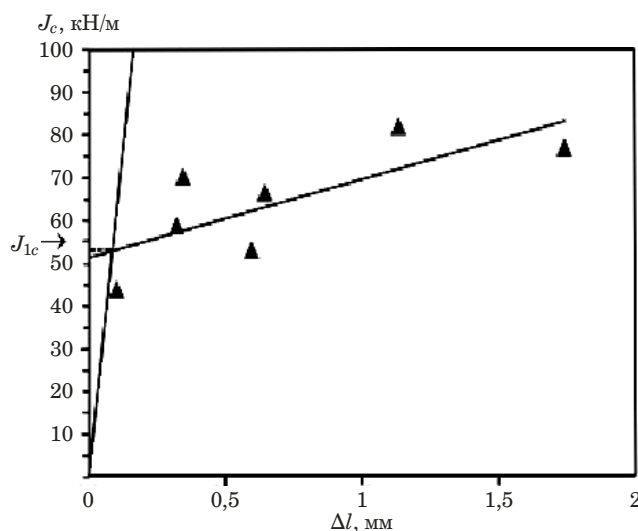


Рис. 1. J_R -кривая для центробежно-литой стали 15X1M1Ф при температуре 545 °C

тенденцию: для трубы плавки «А» величина $T_K = +70 - +60$ °C, а для трубы плавки «Б» — $T_K \approx +40$ °C.

Испытания металла трубы плавки «Б» (состояние 3) при повышенной температуре (545 °C) показали вязкий характер разрушения материала — получены диаграммы разрушения типа IV [5] с подростом трещины. Обработку диаграмм проводили по методу J -интеграла с учетом подраста трещины согласно [4]. Построенная по результатам этой обработки J_R -кривая показана на рис. 1. Для данного состояния металла значение статической вязкости разрушения (K_{1c} получено пересчетом через J_{1c}) при температуре 545 °C составило $K_{1c} \approx 10^6$ МПа · м^{1/2}.

Циклическая трещиностойкость

Кинетику усталостных трещин центробежно-литой стали 15X1M1Ф исследовали для четырех различных состояний металла, три из которых (1, 2, 3) соответствовали состоянию поставки с существенно различной степенью структурной неоднородности, а четвертое состояние (4) — металлу после наработки в составе паропровода ГПП в течение ~56 тыс. ч. Степень ликвационной неоднородности металла с наработкой находится примерно на уровне металла в состоянии 3. Кроме того, испытывали металл шва сварного соединения ЦБЛ труб Ø920 × 32 мм в исходном состоянии. Все испытания проводили при температуре 560 °C; коэффициент асимметрии цикла $R = 0,05 - 0,07$. Результаты исследований представлены на рис. 2 в виде зависимости скорости роста трещины (СРТ) от размаха КИН в цикле.

Видно, что металл с наиболее высокой степенью структурной неоднородности (состояние 1)

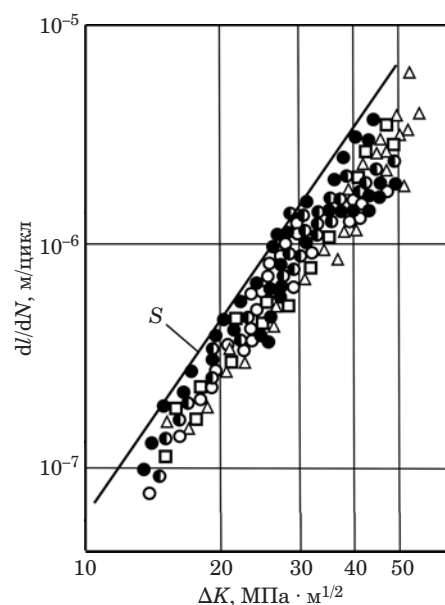


Рис. 2. Характеристики циклической трещиностойкости ЦБЛ стали 15X1M1Ф при 560 °C ($R \approx 0,05 - 0,07$) для различных состояний металла: ●, ○, △ — основной металл исходный в состоянии: 1 (●), 2 (○), 3 (△); □ — металл сварного шва в исходном состоянии; S — граница 95 %-го доверительного интервала

отличается самым низким уровнем характеристик циклической трещиностойкости и демонстрирует одновременно наибольший разброс экспериментальных данных. Для металла со средней (2) и умеренной (3) степенью ликвационной неоднородности экспериментальные точки зависимости СРТ от размаха КИН располагаются примерно в общей полосе разброса. Представляется, что достаточно большой разброс данных по СРТ центробежно-литой стали обусловлен наличием структурной неоднородности, в связи с чем определенное значение СРТ на диаграмме (экспериментальная точка на рис. 2) будет зависеть от того, какой конкретно локальной зоне соответствует данное значение СРТ, или, иначе говоря, какую локальную зону металла пересекает вершина трещины в рассматриваемый (фиксированный) промежуток времени (в цикловом выражении).

Металл трубы, отработавшей в составе паропровода (состояние 4), имеет характеристики циклической трещиностойкости, близкие к уровню исходного металла с примерно той же степенью ликвационной поврежденности (состояние 3). Циклическая трещиностойкость металла шва сварного соединения ЦБЛ труб в исходном состоянии не хуже, чем у основного металла с достаточно качественной структурой (состояния 2 или 3), за исключением самой верхней части кинетической диаграммы (см. рис. 2).

Обработку экспериментальных данных для получения диаграммы циклической трещиностойкости (по типу уравнения Пэриса) ЦБЛ стали выполняли в рамках консервативного подхода по принципу построения верхней границы 95 %-го доверительного интервала для всего массива экспериментальных точек (см. рис. 2). В результате получена аппроксимация в виде традиционного соотношения (Пэриса):

$$dl/dN = 1,23 \cdot 10^{-10} (\Delta K_I)^{2,76}, \quad (2)$$

где dl/dN — СРТ, м/цикл; ΔK_I — размах КИН в цикле, МПа $\cdot$ м^{1/2}.

Трещиностойкость (статическая) при ползучести

Статическую трещиностойкость стали в условиях ползучести исследовали для исходного состояния металла в трех модификациях по степени ликвационной неоднородности (состояния 1, 2, 3) и для металла ЦБЛ труб после наработки, примерно равной 56 тыс. ч (состояние 4) и 100 тыс. ч (состояние 5). Изучали также металл сварных соединений ЦБЛ труб, включая металл шва и зону термического влияния (ЗТВ), в исходном состоянии и после наработки ~100 тыс. ч. Исходный металл в состоянии 1 испытывали при температурах 560 и 594 °С, остальной — при 560 °С.

В результате испытаний получена зависимость скорости роста трещины от величины КИН (K_I) (рис. 3). Очевиден достаточно большой разброс экспериментальных данных, особенно в верхней области кинетической диаграммы, что может объясняться большим количеством модификаций исследуемого металла (в части однородности структуры, времени наработки и др.). Однако характерно, что для исходного металла в трех различных состояниях по степени ликвационной неоднородности (состояния 1, 2 и 3) экспериментальные точки укладываются практически в общую полосу разброса (при температуре испытаний 560 °С). Это свидетельствует о том, что влияние структурной неоднородности стали на процесс развития в ней трещин в значительной степени нивелируется в условиях высокотемпературной ползучести. При этом достаточно явно прослеживается влияние продолжительности наработки металла на его способность сопротивляться росту трещин ползучести. С переходом от исходного к состоянию после наработки 56 тыс. ч и далее — 100 тыс. ч СРТ в металле увеличивается в среднем в 2 – 3 раза. Повышение температуры испытаний приводит к ожидаемому увеличению СРТ в стали для конкретной модификации металла.

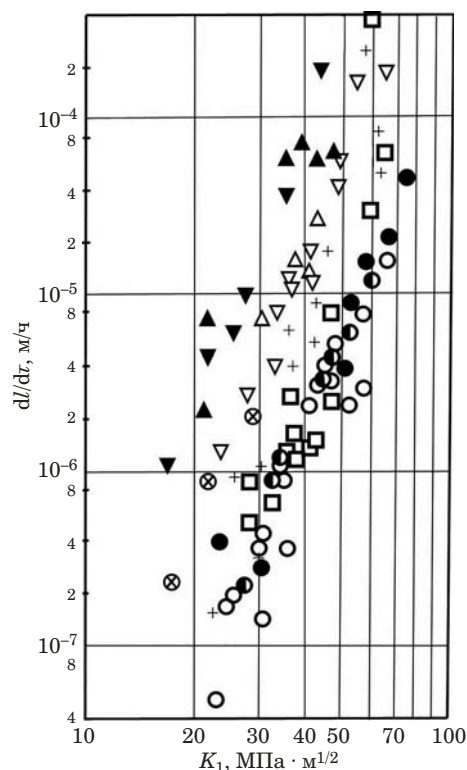


Рис. 3. Зависимость скорости роста трещины от величины КИН для стали 15Х1М1Ф и ее сварных соединений при T , равных 594 (⊗) и 560 °С (остальные значки): ○, ●, ⊗ — основной металл исходный — ликвационные состояния: 1 (○, ⊗), 2 (●), 3 (●); △ и ▲ — металл шва и зона сплавления в исходном состоянии; □ и + — основной металл после наработки 56 и ~100 тыс. ч; ▽ и ▼ — металл шва и зона сплавления после наработки ~100 тыс. ч

К наиболее важному фактору следует отнести существенное снижение сопротивляемости металла росту трещин ползучести в сварных соединениях ЦБЛ труб по сравнению с основным металлом (см. рис. 3). Практически во всем исследованном диапазоне коэффициентов интенсивности напряжений СРТ в сварных соединениях существенно выше (максимально почти на порядок), чем в основном металле. Характерно, что наработка значительно меньше влияет на характеристики трещиностойкости сварных соединений при ползучести по сравнению с основным металлом: для сварных соединений в исходном состоянии и после наработки ~100 тыс. ч указанные характеристики по существу слабо отличаются между собой, значительно уступая при этом аналогичным характеристикам основного металла. Следует также отметить, что в составе сварного соединения наиболее низкой трещиностойкостью при ползучести отличается зона термического влияния (вблизи линии сплавления) при том, что и для металла сварного шва сопротивление росту трещин ползучести заметно ниже, чем для основного металла. Последнее косвенно ука-

зывает на то, что наиболее уязвимыми местами в составе паропроводов ГПП из ЦБЛ труб являются сварные соединения (прежде всего ЗТВ) и это подтверждает опыт эксплуатации крупных энергоблоков ТЭС [7].

С учетом характера полученных зависимостей СРТ от КИН в условиях ползучести экспериментальные данные обрабатывали отдельно по массиву экспериментальных точек для основного металла и металла сварных соединений. Регрессионный анализ выполняли построением верхней границы 95 %-го доверительного интервала с получением коэффициентов соответствующих кривых для каждого массива экспериментальных точек. В результате получены следующие зависимости скорости роста трещины при ползучести от величины КИН:

$$dl/dt = 1,95 \cdot 10^{-14} (K_1)^{5,7} \quad (3)$$

для основного металла;

$$dl/dt = 5,02 \cdot 10^{-12} (K_1)^{4,6} \quad (4)$$

для сварного соединения, где dl/dt — СРТ при ползучести, м/ч; K_1 — КИН, МПа · м^{1/2}.

Полученные соотношения могут быть использованы при анализе живучести паропроводов из ЦБЛ труб при наличии в них трещиноподобных дефектов либо после выработки ими своего паркового ресурса.

Выводы

1. Как следует из результатов испытаний на статическую трещиностойкость, вязкость разрушения металла ЦБЛ труб при комнатной температуре составляет не менее 61 МПа · м^{1/2}, а при рабочей температуре паропровода (545 °С) — ~10⁶ МПа · м^{1/2}. Расчетные оценки КИН для зоны стыкового сварного соединения паропровода ГПП из ЦБЛ труб Ø920 × 32 мм, выполненные в достаточно консервативной постановке, показали [6], что в момент выхода поверхностной трещины на противоположную поверхность стенки трубы (т.е. насквозь) значение КИН составит 50 – 52 МПа · м^{1/2}. Следовательно, данному моменту соответствует условие сохранения несущей способности поврежденного участка трубопровода по критерию хрупкой прочности с коэффициентом запаса (по K_{1c}), равным ~1,2 для комнатной температуры и ~2 для рабочей температуры. Это означает, что в начальный момент сквозного повреждения трубопровода отсутствуют условия для его катастрофического разрушения или, иными словами, характер разрушения будет отвечать модели «течь перед разрушением».

2. Сопоставление диаграммы циклической трещиностойкости (см. рис. 2) и зависимости КИН от глубины протяженной поверхностной трещины [6] свидетельствует, что влияние циклической нагрузки на темп развития трещин глубиной вплоть до середины стенки трубы ($K_1 \approx 25 - 30$ МПа · м^{1/2}) весьма невелико. При дальнейшем развитии трещины вклад циклической нагрузки в процесс ее роста становится более ощутимым, и для трещин больших размеров разрушение будет определяться не только ползучестью, но и усталостью. Учет переменных нагрузок при анализе живучести паропроводов ГПП становится актуальным применительно к оборудованию, работающему в маневренном режиме.

3. Наиболее критичными участками паропроводов ГПП из ЦБЛ труб являются зоны термического влияния стыковых сварных соединений, поскольку скорость развития трещин ползучести в этих зонах почти на порядок выше, чем в основном металле.

Согласно диаграмме живучести, полученной с использованием уравнения (4), развитие трещины в ЗТВ сварного соединения от исходного поверхностного дефекта глубиной 2 мм до сквозной трещины произойдет примерно за 25 тыс. ч [6], что фактически не превышает межремонтного периода. Следовательно, после выработки паркового ресурса контроль сварных соединений трубопроводов из ЦБЛ труб следует проводить в полном объеме и с периодичностью не реже 25 тыс. ч.

Анализ живучести сварного соединения паропровода Ø920 × 32 мм показал также [6], что время развития трещины на стадии ее сквозного роста до наступления спонтанного разрушения не превышает 1 % от общего времени живучести (для исходной трещины глубиной 2 мм). Это указывает на то, что при появлении пропаривания (свища) в зоне сварного соединения трубопровода из ЦБЛ труб энергоблок должен быть немедленно остановлен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резинских В. Ф., Анохов А. Е., Гринь Е. А., Перевезенцева Т. В. Работоспособность и перспективы замены паропроводов горячего промперегрева из центробежно-литых труб после истечения ими ресурса / Электрические станции. 2011. № 8. С. 7 – 15.
2. Гринь Е. А. Возможности механики разрушения применительно к задачам прочности, ресурса и обоснования безопасной эксплуатации тепломеханического оборудования / Теплоэнергетика. 2013. № 1. С. 25 – 32.
3. РД 153-34.1-003-01 (РТМ-1С). Сварка, термообработка и контроль трубных систем котлов и трубопроводов при монтаже и ремонте энергетического оборудования. — М.: ПИО ОБТ, 2001.
4. ГОСТ 25.506–85. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости раз-

рушения) при статическом нагружении. — М.: Госстандарт СССР, 1986.

5. **Писаренко Г. С., Науменко В. П., Волков Г. С.** К определению коэффициента интенсивности напряжений в образце с боковыми пазами / Проблемы прочности. 1977. № 10. С. 5 – 10.
6. **Гринь Е. А., Анохов А. Е.** Анализ процесса развития разрушения стыкового сварного соединения паропровода ГПП блоков 800 МВт / Электрические станции. 2008. № 10. С. 29 – 35.

REFERENCES

1. **Rezinskikh V. F., Anokhov A. E., Grin E. A., Perevezentseva T. V.** The operability and prospects of replacing the hot steam reheater of centrifugally cast tubes after exhausting their resource / Elektr. Stantsii. 2011. N 8. P 7 – 15 [in Russian].
2. **Grin E. A.** Possibilities of fracture mechanics as applied to problems of strength, resource and justify the safe operation of thermomechanical equipment / Teploénergetika. 2013. N 1. P. 25 – 32 [in Russian].
3. RD 153-34.1-003-01 (RTM-1S). Welding, heat treatment and control of pipe systems of boilers and piping when assembling and repair of power equipment. — Moscow: PIO OBT, 2001 [in Russian].
4. State Standard GOST 25.506–85. Methods of mechanical testing of metals. Characterization of crack resistance (fracture toughness) at static loading. — Moscow: Gosstandart SSSR, 1986 [in Russian].
5. **Pisarenko G. S., Naumenko V. P., Volkov G. S.** To the definition of the stress intensity factor in the specimen with side grooves / Probl. Prochn. 1977. N 10. P. 5 – 10 [in Russian].
6. **Grin E. A., Anokhov A. E.** Analysis of the development process of the destruction of butt weld pipe UPF blocks 800 MW / Elektr. Stantsii. 2008. N 10. P. 29 – 35 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-50-56>

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЛОКАЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАЗРУШЕНИЯ КВАЗИХРУПКОГО МАТЕРИАЛА С ОТВЕРСТИЕМ ПРИ СЖАТИИ*

© Сергей Викторович Сукнёв

Институт горного дела Севера им. Н. В. Черского СО РАН, г. Якутск, Россия; e-mail: suknyov@igds.ysn.ru

*Статья поступила 13 июня 2018 г. Поступила после доработки 6 декабря 2018 г.
Принята к публикации 30 января 2019 г.*

Цель исследования — разработка новых критериев разрушения квазихрупких материалов в условиях концентрации напряжений. Выполнен анализ возможности применения нелокальных критериев разрушения для описания хрупкого, квазихрупкого и вязкого разрушения материалов с вырезами. Общее свойство этих критериев — введение внутреннего размера материала, характеризующего его структуру, что позволяет описать масштабный эффект в условиях концентрации напряжений и тем самым расширить область их применения по сравнению с традиционными критериями. Вместе с тем показано, что эта область ограничена случаями хрупкого либо квазихрупкого разрушения с малой зоной предразрушения. Для расширения области применения критериев на случаи квазихрупкого разрушения с развитой зоной предразрушения предложено отказаться от гипотезы о размере зоны предразрушения как о константе материала, связанной только с его структурой. Разработаны, физически обоснованы и экспериментально подтверждены новые нелокальные критерии, являющиеся развитием критериев средних напряжений и фиктивной трещины. Эти критерии содержат комплексный параметр, характеризующий размер зоны предразрушения и учитывающий не только структуру материала, но также его пластические свойства, геометрию образца и условия нагружения. Получены выражения для критического давления в задаче об образовании трещин отрыва при сжатии в образцах геоматериалов с круговым отверстием. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными о разрушении гипсовых плит с отверстием.

Ключевые слова: хрупкое разрушение; квазихрупкое разрушение; вязкое разрушение; нелокальные критерии; геоматериалы; масштабный эффект; концентрация напряжений.

THE USE OF NONLOCAL CRITERIA IN FORECASTING FRACTURE OF QUASI-BRITTLE MATERIAL WITH A HOLE UNDER COMPRESSION

© Sergey V. Suknev

Chersky Institute of Mining of the North, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia;
e-mail: suknyov@igds.ysn.ru

Received June 13, 2018. Revised December 6, 2018. Accepted January 30, 2019.

The study is aimed at the development of the new failure criteria for quasi-brittle materials in conditions of stress concentration. The possibility of using non-local failure criteria for description of the brittle, quasi-brittle and ductile fracture of the materials with notches is analyzed. The general feature of these criteria consists in the introduction of the internal dimension characterizing the structure of the material, which provides the possibility of describing a large-scale effect in conditions of the stress concentration and thereby expand the area of their application compared to traditional criteria though it is limited to the cases of brittle or quasi-brittle fracture with a small pre-fracture zone. To broaden the scope of their application to quasi-brittle fracture with a developed pre-fracture zone we propose to abandon the hypothesis about the size of the pre-fracture zone as a constant related only to the structure of the material. A number of the new nonlocal criteria, which are the development of the criteria of the mean stress and fictitious crack, are developed, substantiated from the physical standpoint, and proved experimentally. These criteria contain a complex parameter characterizing the size of the pre-fracture zone and taking into account not only the structure, but also the ductile properties of the material, specimen geometry and loading conditions. The expressions for the critical pressure in the problem of tensile crack formation upon compression

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-00323).

sion of the samples of geomaterials with a circular hole are derived. The results of calculations match rather well the experimental data on the destruction of drilled gypsum slabs.

Keywords: brittle fracture; quasi-brittle fracture; ductile fracture; nonlocal criteria; geomaterials; scale effect; stress concentration.

Введение

В работах [1, 2] рассмотрены области применения классических критериев, критериев механики разрушения, а также нелокальных критериев разрушения (средних напряжений и фиктивной трещины). Показаны преимущества и ограничения использования нелокальных критериев в задаче о прочности твердого тела, содержащего концентратор напряжений, при растяжении и сжатии. Важной особенностью нелокальных критериев является возможность их применения для описания разрушения как у гладких (тупых), так и у сингулярных (острых) концентраторов напряжений. В качестве концентраторов напряжений будем рассматривать вырезы (отверстия, полости) в твердом теле.

Среди нелокальных критериев наибольшее распространение получил критерий средних напряжений. Он основан на представлении о формировании в материале зоны предразрушения (fracture process zone), в которой происходит локальное перераспределение напряжений, в то время как основной материал деформируется упруго вплоть до разрушения. Его применяют аналогично традиционным критериям с той лишь разницей, что расчет левой части критерия проводят путем осреднения напряжений в малой области вблизи точки максимума. Размер этой области полагают константой материала, характеризующей его структуру. Вычисленную таким образом величину эквивалентного напряжения приравнивают к прочностной характеристике материала, которую также полагают константой.

Критерий фиктивной трещины основан на применении методов механики разрушения. Для трещины в твердом теле составляют энергетический баланс при ее виртуальном приращении на бесконечно малую величину и записывают условие роста трещины, которое и является критерием разрушения. Процедура применения критериев механики разрушения обычно сводится к расчету соответствующего коэффициента интенсивности напряжений, характеризующего степень снижения напряжений у вершины трещины, и приравниванию его к критическому значению, которое также полагается константой материала. Для того чтобы критерий линейной (упругой) механики разрушения применить к описанию разрушения у гладкого выреза, поступают следующим образом. Предполагают, что в вершине выреза в зоне концентрации напря-

жений изначально существует воображаемая (фиктивная) трещина, длина которой является константой материала, характеризующей его структуру. Для трещины, находящейся в неоднородном поле напряжений, рассчитывают коэффициент интенсивности напряжений и применяют подход линейной механики разрушения.

Хотя нелокальные критерии успешно используют при решении нелинейных задач механики разрушения [3–6], область их применения — преимущественно хрупкое разрушение материалов с вырезами. Для описания вязкого разрушения необходима дополнительная информация о неупругом поведении материала в зоне предразрушения или о константах материала, характеризующих его пластические свойства. Промежуточное положение между зонами хрупкого и вязкого разрушения занимают области квазихрупкого и квазивязкого разрушения. Эти области отличаются размером зоны предразрушения по отношению к длине трещины [7]. Часто такое отличие между областями не делается, а разрушение с развитой зоной поврежденности, размер которой может быть сопоставим с размером трещины и тела, называют квазихрупким [8]. В дальнейшем не будем делать этого отличия и для простоты промежуточную область между хрупким и вязким разрушением будем называть областью квазихрупкого разрушения.

Наглядно области хрупкого, квазихрупкого и вязкого разрушения могут быть представлены на диаграмме разрушения в координатах разрушающая нагрузка — размер выреза (рис. 1).

Штриховая прямая на рис. 1 соответствует расчету разрушающей нагрузки (критического напряжения) по традиционному критерию прочности, который имеет вид

$$\sigma_e < \sigma_0, \quad (1)$$

где $\sigma_e = f(\sigma_{ij})$; $\sigma_0 = \text{const}$. Эквивалентное напряжение σ_e характеризует внутреннее напряженное состояние тела и в общем случае является функцией компонент тензора напряжений σ_{ij} . Прочность материала σ_0 полагается константой. Наступлению предельного состояния (разрушению) соответствует знак равенства в выражении (1), а критическое напряжение σ_c , при котором в наиболее напряженной точке тела достига-

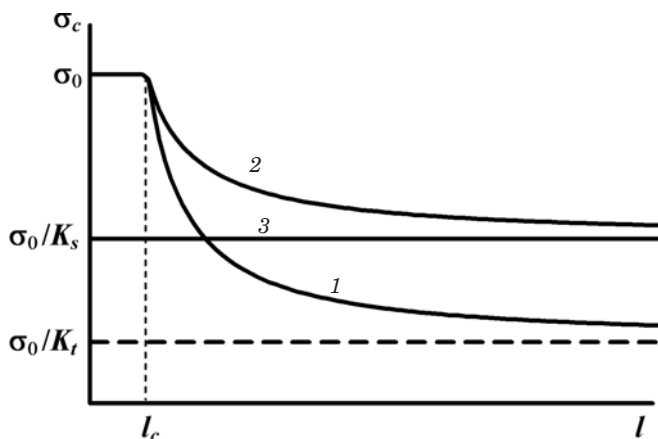


Рис. 1. Диаграммы разрушения при хрупком (1), квази-хрупком (2) и вязком (3) разрушении

ется предельное состояние, определяется выражением

$$\sigma_c = \sigma_0/K_t, \quad (2)$$

где K_t — коэффициент концентрации упругих напряжений, характеризующий отношение эквивалентного напряжения σ_c в наиболее напряженной точке тела к приложенному напряжению σ .

Для упругопластического тела коэффициент концентрации напряжений $K_s < K_t$ вследствие перераспределения упругих напряжений в пластической зоне (зоне предразрушения). Коэффициент K_s определяют из решения упругопластической задачи. Соответствующее значение критического напряжения показано на рис. 1 (прямая 3). В соответствии с традиционным подходом к расчету на прочность разрушающее напряжение не зависит от размера концентратора напряжений, масштабный эффект отсутствует. Разрушение образца с вырезом любого размера l происходит при одних и тех же напряжениях $\sigma_c < \sigma_0$.

В соответствии с современными представлениями о реальном твердом теле, обладающем изначальной дефектностью, малые искусственные дефекты, размеры которых сопоставимы с размерами структурных составляющих материала, не оказывают влияния на его прочность до тех пор, пока их размеры не достигнут определенного (критического) значения. После достижения концентратором напряжений критического размера l_c разрушающее напряжение уменьшается с ростом l , асимптотически приближаясь к теоретическому значению σ_0/K_t (см. рис. 1, кривая 1), рассчитанному по формуле (2) при хрупком разрушении, или к значению σ_0/K_s (см. рис. 1, кривая 2) при квазихрупком разрушении.

В первом случае материал ведет себя упруго вплоть до разрушения, демонстрирует выраженный масштабный эффект и разрушается без об-

разования пластических (необратимых) деформаций в зоне концентрации напряжений. Квазихрупкое разрушение характеризуется образованием зоны поврежденности (пластичности). Если размер зоны поврежденности d сопоставим с размерами структурных составляющих материала, то его пластические свойства проявляются слабо и разрушение носит хрупкий характер. Но с увеличением d пластические свойства проявляются сильнее, характер разрушения меняется и масштабный эффект проявляется в меньшей степени. В пределе, когда размер зоны поврежденности намного превышает размер структуры материала, имеем обычное вязкое разрушение упругопластического тела, при этом d пропорционален l , масштабный эффект отсутствует (см. рис. 1, прямая 3).

В настоящее время для описания квазихрупкого разрушения широко используют модели когезионной зоны или когезионной трещины [7–13]. Под когезионной зоной понимают область, в которой силы сцепления между частицами материала слабее, чем в основном материале. Закон ослабления (softening law) задается априори. Обычно когезионная зона представляется в виде математического разреза (трещины), по берегам которого действуют нормальные силы, имитирующие силы сцепления. Для расчета разрушающего напряжения используют аппарат механики трещин. Модель когезионной трещины представляет собой логическое развитие модели фиктивной трещины.

В результате распространения когезионных моделей сложилось упрощенное представление о моделях квазихрупкого и хрупкого разрушения по принципу использования или неиспользования в них в явном виде закона ослабления. Не вдаваясь в вопросы физической адекватности различных (в том числе когезионных) моделей разрушения, заметим, что не существует принципиальных ограничений на использование других (некогезионных) моделей для описания квазихрупкого разрушения. Стоит упомянуть модели с затуплением вершины выреза в результате образования зоны поврежденности [14, 15] или модели с деградацией упругих свойств материала в той же зоне [16].

Для расчета разрушающего напряжения большое значение имеют не только вид критерия и соответствующая вычислительная процедура, но и правильное определение параметров критерия, прежде всего размера зоны предразрушения. В дальнейшем под квазихрупким разрушением будем понимать внезапное распространение неустойчивой трещины (характерное также для хрупкого разрушения), сопровождающееся образованием значительной зоны предразрушения. При этом размер зоны предразрушения d

будем сравнивать не с размером трещины, как это принято в механике трещин [7, 8], а с характерным размером структуры материала d_0 . Если $d = d_0$, будем говорить о хрупком разрушении, если $d \gg d_0$, — о вязком разрушении. Размер d_0 — это, по сути, размер представительного объема материала, т.е. минимального объема, в котором осредненные напряжения могут быть рассчитаны по теории упругости. Поэтому перераспределение напряжений в пределах d_0 не связано с пластической (в макроскопическом смысле) деформацией материала. Пластические свойства материала проявляются при $d > d_0$ и тем сильнее, чем d больше d_0 . С учетом этого представим d в следующем виде:

$$d = d_0 + \beta L_e, \quad (3)$$

где L_e — размер зоны концентрации напряжений; β — безразмерный параметр, характеризующий пластичность материала. Для хрупких материалов $\beta = 0$, для пластичных материалов $\beta \gg 1$. При $\beta \approx 1$ материал характеризуется умеренными пластическими свойствами.

При вязком разрушении критическое напряжение не зависит от размера концентратора напряжений, поэтому размер зоны поврежденности пропорционален размеру концентратора и, соответственно, размеру L_e (при неизменных граничных условиях). При хрупком разрушении, напротив, размер зоны поврежденности не зависит от размера концентратора напряжений и определяется структурой материала.

При сжатии разрушающее напряжение, характеризующее образование трещин отрыва у выреза, имеет вид, аналогичный показанному на рис. 1, с той лишь разницей, что роль коэффициента концентрации напряжений выполняет отношение предела прочности материала при сжатии к пределу прочности при растяжении. При малых значениях L_e материал не чувствует присутствия концентратора напряжений и разрушается как гладкий образец при достижении критическим давлением предела прочности при сжатии C_0 . После достижения критического размера концентратора разрушающее давление p_c уменьшается, асимптотически приближаясь к пределу прочности T_0 материала при растяжении в случае хрупкого разрушения и к напряжению T_s ($C_0 > T_s > T_0$) в случае вязкого разрушения (рис. 2).

Рассмотрим известные нелокальные критерии с учетом изложенных выше представлений о формировании зоны поврежденности.

Критерий средних напряжений

Из нелокальных критериев наибольшее распространение получил критерий средних напря-

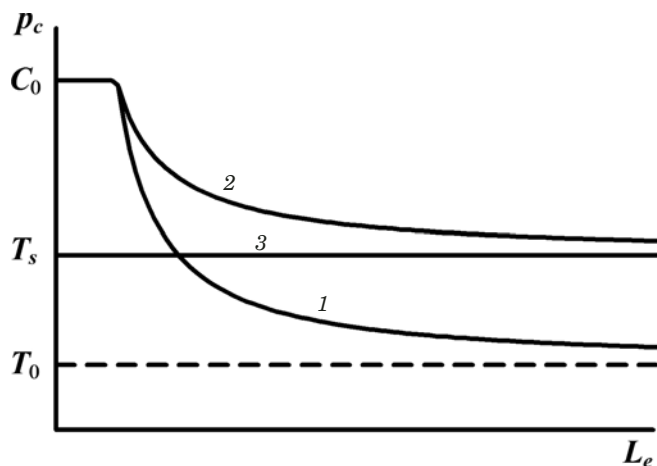


Рис. 2. Зависимость критического давления от размера зоны концентрации напряжений при хрупком (1), квази-хрупком (2) и вязком (3) разрушении

жений, или интегральный критерий, который имеет вид

$$\langle \sigma_e \rangle_d < \sigma_0, \quad (4)$$

где

$$\langle \sigma_e \rangle_d = \frac{1}{d} \int_0^d \sigma_e(x) dx \quad (5)$$

усредненное на расстоянии d по опасному сечению значение эквивалентного напряжения.

Для хрупких материалов размер усреднения d полагают константой материала, характеризующей его структуру:

$$d = d_0 = \text{const}. \quad (6)$$

Критическое давление для образца с круговым отверстием [1]

$$p_c = \chi C_0 \frac{(1 + 2d/l)^3}{1 + d/l}, \quad l > l_c, \quad (7)$$

где $\chi = T_0/C_0$; l — диаметр отверстия; l_c — критический диаметр отверстия. Для описания квази-хрупкого разрушения значение d определим по формуле (3), в которой размер зоны концентрации напряжений

$$L_e = \frac{\sigma_e}{|\text{grad} \sigma_e|}. \quad (8)$$

Распределение нормального напряжения вдоль линии приложения нагрузки имеет вид [17]

$$\sigma_y = \frac{p}{2} \left(3 \frac{a^4}{x^4} - \frac{a^2}{x^2} \right), \quad (9)$$

где p — приложенное сжимающее напряжение (давление); a — радиус отверстия. Начало ко-

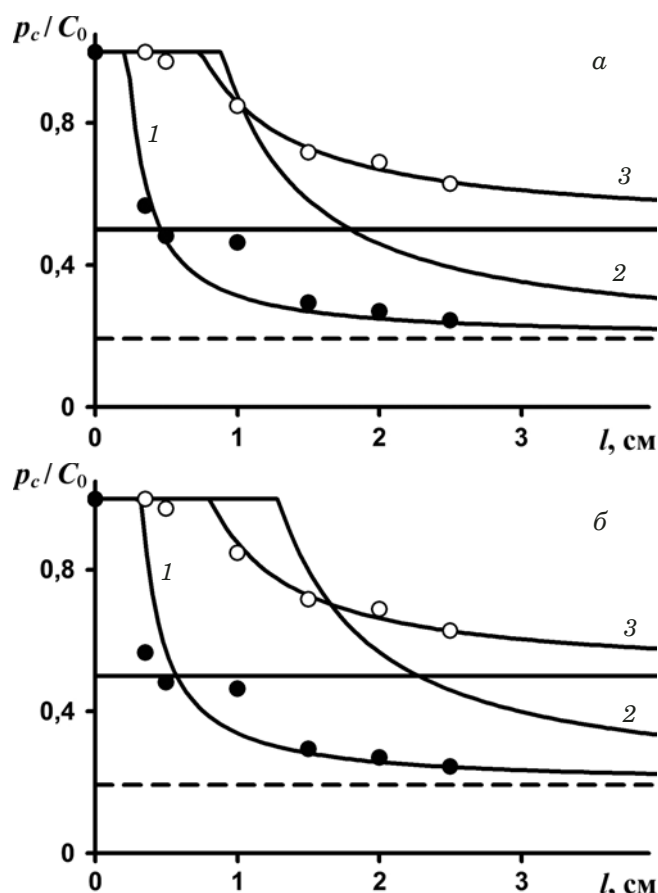


Рис. 3. Зависимости критического давления от диаметра отверстия: точки — экспериментальные данные; кривые 1, 2, 3 — расчет по критерию средних напряжений (а) и по критерию фиктивной трещины (б)

ординат выбрано в центре отверстия, напряжение p принято положительным. Размер зоны концентрации напряжений, рассчитанный по формуле (8) с учетом (9), составил $L_e = l/10$. Критическое давление получим, подставив (3) в (7) с учетом оценки L_e :

$$p_c = \chi C_0 \frac{(1 + 2d_0/l + 0,2\beta)^3}{1 + d_0/l + 0,1\beta}. \quad (10)$$

При $l \rightarrow \infty$ имеем

$$\frac{T_s}{T_0} = \frac{(1 + 0,2\beta)^3}{1 + 0,1\beta}. \quad (11)$$

Проведена экспериментальная проверка возможности применения критерия средних напряжений к оценке образования трещин отрыва при сжатии. В качестве модельного материала использовали дигидрат сульфата кальция (двухводный гипс), приготовленный из водного раствора строительного гипса. Наряду с полуводным сульфатом кальция строительный гипс уже содержит в своем составе определенную долю двухводного сульфата кальция, который не уча-

ствует в реакции гидратации при изготовлении образцов и фактически играет роль заполнителя. Были изготовлены две партии образцов: одна из гипсового материала с высоким (более 90 %) содержанием полуводного сульфата кальция (гипс 1); вторая — из гипсового материала с низким (в пределах 60 – 70 %) содержанием полуводного сульфата кальция в исходном составе (гипс 2).

Образование трещин отрыва в зонах концентрации напряжений исследовали на образцах, содержащих центральные круговые отверстия различного диаметра и подверженных одноосному сжатию со скоростью 0,5 мм/мин. Образцы представляли собой квадратные плиты размером 200 × 200 мм и толщиной 30 – 35 мм. Диаметр отверстия изменяли от 3,5 до 25 мм. На контур отверстия наносили графитовые датчики электропроводимости. Трещины отрыва регистрировали по диаграммам изменения электропроводимости графитовых датчиков в процессе нагружения образца. Методика проведения эксперимента описана в работе [18].

Образцы из гипса 1 имели хрупкий характер разрушения. Формирование трещин отрыва на контуре кругового отверстия носило внезапный характер для всех исследованных диаметров отверстий, протяженность трещин в момент образования составляла 5 – 6 см. С увеличением диаметра отверстия наблюдалось снижение величины критического давления в момент образования трещин, дальнейшее развитие трещин приводило к разрушению образца путем раскалывания на две части. Формирование трещин отрыва на контуре кругового отверстия диаметром 10 мм и более в образцах из гипса 2 происходило постепенно, что характерно для вязкого разрушения. После образования удаленных от контура отверстия трещин раскрытие первичных трещин отрыва уменьшалось, их рост прекращался, на дальнейший процесс разрушения образца они влияния не оказывали.

На рис. 3, а представлены экспериментальные значения (темные точки) нагрузки в момент образования трещин отрыва на контуре отверстия в зависимости от его диаметра, полученные на образцах из гипса 1, и результаты расчета критического давления (кривая 1) по формуле (10) при $\beta = 0$. Величина $d_0 = 1,1$ мм оказалась сопоставимой с размером наиболее крупных пор. Штриховую прямую рассчитывали согласно традиционному подходу. Здесь же приведены экспериментальные данные (светлые точки) и результаты расчета для гипса 2 при значениях $\beta = 0$ (кривая 2) и $\beta = 2,5$ (кривая 3). В первом случае размер d_0 составил 4,5 мм, во втором — 2 мм. В соответствии с формулой (11) в первом случае

напряжение $T_s = T_0$, во втором — $T_s = 2,7T_0$ (сплошная прямая).

Рис. 3, а иллюстрирует существенный масштабный эффект, т.е. влияние диаметра отверстия на локальную прочность материала. С его уменьшением критическое давление возрастает, достигая предела прочности на сжатие, с увеличением — асимптотически приближается к пределу прочности на растяжение T_0 для гипса 1 и к напряжению T_s — для гипса 2. Такое поведение хорошо описывается модифицированным критерием средних напряжений, в котором размер усреднения d определяется по формуле (3).

Критерий фиктивной трещины

Критерий фиктивной трещины основан на моделировании зоны предразрушения в виде трещины, исходящей из вершины концентратора. Для трещины, находящейся в неоднородном поле напряжений, рассчитывается коэффициент интенсивности напряжений и применяется подход линейной механики разрушения, в соответствии с которым наступление предельного состояния (рост трещины) связывают с достижением коэффициентом интенсивности напряжений критического значения. Начальную длину трещины d полагают константой материала. Критическое давление для образца с круговым отверстием определяется выражением [2]

$$p_c = \chi C_0 \left[-\frac{1}{2} \left(1 + \frac{2d}{l} \right)^{-3/2} + \frac{3}{2} \left(1 + \frac{2d}{l} \right)^{-7/2} \left(1 + \frac{d}{l} + \frac{d^2}{2l^2} \right) \right]^{-1}. \quad (12)$$

Подставив (3) в (12) с учетом сделанной выше оценки для L_e , для квазихрупкого материала получим

$$p_c = \chi C_0 \left[-\frac{1}{2} \left(1 + 0,2\beta + \frac{2d_0}{l} \right)^{-3/2} + \frac{3}{2} \left(1 + 0,2\beta + \frac{2d_0}{l} \right)^{-7/2} \times \left(1 + 0,1\beta + \frac{d_0}{l} + \frac{1}{2} \left(0,1\beta + \frac{d_0}{l} \right)^2 \right) \right]^{-1}. \quad (13)$$

При $l \rightarrow \infty$ имеем

$$\frac{T_s}{T_0} = \left[-\frac{1}{2} (1 + 0,2\beta)^{-3/2} + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2} (1 + 0,2\beta)^{-7/2} \left(1 + 0,1\beta + \frac{1}{2} (0,1\beta)^2 \right) \right]^{-1}. \quad (14)$$

На рис. 3, б представлены экспериментальные значения (темные точки) величины нагрузки в момент образования трещин отрыва на контуре отверстия в зависимости от его диаметра, полученные на образцах из гипса 1, и результаты расчета критического давления (кривая 1) по формуле (13) при $\beta = 0$. Размер d_0 составил 0,8 мм. Штриховую прямую рассчитывали согласно традиционному подходу. Здесь же приведены экспериментальные данные (светлые точки) и результаты расчета для гипса 2 при значениях $\beta = 0$ (кривая 2) и $\beta = 1,45$ (кривая 3). В первом случае размер d_0 составил 3,3 мм, во втором — 0,9 мм. В соответствии с формулой (14) в первом случае напряжение $T_s = T_0$, во втором — $T_s = 2,7T_0$ (сплошная прямая).

Результаты эксперимента хорошо описываются модифицированным критерием фиктивной трещины, в котором длина фиктивной трещины d определяется по формуле (3).

Выводы

1. Разработаны новые нелокальные критерии разрушения, являющиеся развитием критериев средних напряжений и фиктивной трещины. Критерии содержат комплексный параметр, характеризующий размер зоны предразрушения и учитывающий не только структуру материала, но также пластические свойства материала, геометрию образца и условия его нагружения.

2. Показано (см. рис. 3), что экспериментальные данные, полученные при хрупком (гипс 1) и вязком (гипс 2) характерах распространения трещины отрыва от кругового отверстия при сжатии, хорошо описываются модифицированными нелокальными критериями, в которых изменение размера зоны предразрушения оценивается в соответствии с выражением (3). В первом случае параметр пластичности β равен нулю, во втором — определяется асимптотическим значением критического давления при больших размерах отверстия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сукнев С. В. Критерий средних напряжений: преимущества и ограничения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 2. С. 52 – 56.
2. Сукнев С. В. Критерий фиктивной трещины: преимущества и ограничения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 10. С. 45 – 51.
3. Левин В. А., Морозов Е. М. Нелокальные критерии для определения зоны предразрушения при описании роста дефекта при конечных деформациях / ДАН. 2007. Т. 415. № 1. С. 52 – 54.
4. Матвиенко Ю. Г. Диаграммы трещиностойкости в связи со стеснением деформаций у вершины трещины и выреза / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 55 – 60.

5. **Матвиенко Ю. Г.** Несингулярные T -напряжения в проблемах двухпараметрической механики разрушения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 2. С. 51 – 58.
6. **Матвиенко Ю. Г.** Моделирование кинетики развития трещин в поверхностных слоях материала / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. I. С. 65 – 71.
7. **Корнев В. М., Зиновьев А. А.** Модель квазихрупкого разрушения горных пород / ФТПРПИ. 2013. № 4. С. 74 – 82.
8. **Панасюк В. В.** Механика квазихрупкого разрушения материалов. — Киев: Наукова думка, 1991. — 416 с.
9. **Elices M., Guinea G. V., Gómez J., Planas J.** The cohesive zone model: advantages, limitations and challenges / Eng. Fract. Mech. 2002. Vol. 69. N 2. P. 137 – 163.
10. **Gómez F. J., Elices M.** A fracture criterion for blunted V-notched samples / Int. J. Fract. 2004. Vol. 127. N 3. P. 239 – 264.
11. **Wnuk M. P.** New mathematical models pertinent to material fracture at meso- and nanoscales / Физическая мезомеханика. 2009. Т. 12. № 4. С. 71 – 77.
12. **Корнев В. М.** Критические кривые разрушения и эффективный диаметр структуры хрупких и квазихрупких материалов / Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16. № 5. С. 25 – 34.
13. **Астапов Н. С.** Модифицированная модель зоны предразрушения квазихрупких структурированных материалов / Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 1. С. 89 – 96.
14. **Полилов А. Н.** Схема предразрушения композитов около отверстий / Изв. АН СССР. Механика твердого тела. 1982. № 3. С. 110 – 117.
15. **Berto F., Lazzarin P., Radaj D.** Fictitious notch rounding concept applied to V-notches with root hole subjected to in-plane mixed mode loading / Eng. Fract. Mech. 2014. Vol. 128. P. 171 – 188.
16. **Tan S. C.** A progressive failure model for composite laminates containing openings / J. Compos. Mater. 1991. Vol. 25. N 5. P. 556 – 577.
17. **Седов Л. И.** Механика сплошной среды. Т. 2. — М.: Наука, 1984. — 560 с.
18. **Сукнев С. В., Елшин В. К., Новопашин М. Д.** Экспериментальное моделирование процессов трещинообразования в образцах горных пород с отверстием / ФТПРПИ. 2003. № 5. С. 47 – 54.
3. **Levin V. A., Morozov E. M.** Nonlocal criteria for determining a prefracture zone in the process of defect growth for finite strains / Dokl. Phys. 2007. Vol. 52. N 7. P. 391 – 393.
4. **Matvienko Yu. G.** Crack Resistance Diagrams Adaptive to strain constraint at the Tip of crack and Notch / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 10. P. 55 – 60 [in Russian].
5. **Matvienko Yu. G.** Nonsingular T -stress in problems of two-parameter fracture mechanics / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 2. P. 51 – 58 [in Russian].
6. **Matvienko Yu. G.** Modeling of the crack growth kinetics in the surface layers of materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part I. P. 65 – 71 [in Russian].
7. **Kornev V. M., Zinov'ev A. A.** Quasi-brittle rock failure model / Journal of Mining Science. 2013. Vol. 49. N 4. P. 576 – 582.
8. **Panasjuk V. V.** Quasi-brittle fracture mechanics of materials. — Киев: Naukova dumka, 1991. — 416 p. [in Russian].
9. **Elices M., Guinea G. V., Gómez J., Planas J.** The cohesive zone model: advantages, limitations and challenges / Eng. Fract. Mech. 2002. Vol. 69. N 2. P. 137 – 163.
10. **Gómez F. J., Elices M.** A fracture criterion for blunted V-notched samples / Int. J. Fract. 2004. Vol. 127. N 3. P. 239 – 264.
11. **Wnuk M. P.** New mathematical models pertinent to material fracture at meso- and nanoscales / Fiz. Mezomekh. 2009. Vol. 12. N 5 – 6. P. 263 – 268.
12. **Kornev V. M.** Critical fracture curves and effective structure diameter for brittle and quasibrittle materials / Fiz. Mezomekh. 2013. Vol. 16. N 5. P. 25 – 34 [in Russian].
13. **Astapov N. S.** Modified prefracture zone model for structured quasibrittle material / Fiz. Mezomekh. 2014. Vol. 17. N 1. P. 89 – 96 [in Russian].
14. **Polilov A. N.** Prefracture pattern of composites near the holes / Izv. AN SSSR. Mekh. Tv. Tela. 1982. N 3. P. 110 – 117 [in Russian].
15. **Berto F., Lazzarin P., Radaj D.** Fictitious notch rounding concept applied to V-notches with root hole subjected to in-plane mixed mode loading / Eng. Fract. Mech. 2014. Vol. 128. P. 171 – 188.
16. **Tan S. C.** A progressive failure model for composite laminates containing openings / J. Compos. Mater. 1991. Vol. 25. N 5. P. 556 – 577.
17. **Sedov L. I.** Mechanics of continua. Vol. 2. — Moscow: Nauka, 1984. — 560 p. [in Russian].
18. **Suknev S. V., Elshin V. K., Novopashin M. D.** Experimental investigation into processes of crack formation in rock samples with hole / Journal of Mining Science. 2003. Vol. 39. N 5. P. 460 – 466.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-57-63>

ОЦЕНКА УПРУГОЙ ПОДАТЛИВОСТИ ТВЕРДОМЕРА ПРИ КИНЕТИЧЕСКОМ ИНДЕНТИРОВАНИИ МАТЕРИАЛОВ

© Вячеслав Михайлович Матюнин*, Артём Юрьевич Марченков, Нуха Абусаиф, Никита Андреевич Стасенко

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия; * e-mail: MatiuninVM@mpei.ru

*Статья поступила 22 июня 2018 г. Поступила после доработки 22 июня 2018 г.
Принята к публикации 22 июня 2018 г.*

При определении механических свойств материалов кинетическим индентированием с регистрацией диаграмм вдавливания необходим тщательный учет упругой податливости прибора — твердомера. От методики оценки и учета упругой податливости в наибольшей мере зависят определяемые значения модуля нормальной упругости испытуемых материалов. Поэтому проверку методик следует проводить при кинетическом индентировании материалов с известными, но сильно различающимися модулями нормальной упругости. К настоящему времени уже накоплен положительный опыт оценки и учета упругой податливости прибора при кинетическом индентировании материалов алмазной пирамидой, что отражено в соответствующих стандартах. Однако переносить этот опыт на кинетическое индентирование стальным или твердосплавным шаром нельзя без дополнительных исследований и экспериментальной проверки. В данной статье предложена методика оценки упругой податливости твердомера по кинетической диаграмме вдавливания шара, основанная на уравнении Г. Герца для случая упругого контакта шара с плоскостью. Установлена прямо пропорциональная связь дополнительных упругих деформаций звеньев прибора от нагрузки вдавливания, характерная для каждого прибора и не зависящая от диаметра шара. Эта связь позволяет учесть упругую податливость прибора программными средствами при регистрации и обработке диаграмм вдавливания шара. Выполнены эксперименты по определению модуля нормальной упругости и твердости кинетическим индентированием шаром различных материалов (сталь, алюминиевый, магниевый и титановый сплавы) с использованием существующей и предлагаемой методик учета упругой податливости прибора. В качестве основного критерия, подтверждающего достоверность методики, принято совпадение или близость значений модуля нормальной упругости одного и того же материала, определенных по диаграммам вдавливания шара и растяжения образца. Изложены преимущества и недостатки известной и предложенной методик, даны практические рекомендации по их использованию.

Ключевые слова: кинетическое (инструментальное) индентирование; сферический индентор; упругая податливость; твердость; модуль упругости.

EVALUATION OF THE ELASTIC COMPLIANCE OF THE HARDNESS TESTER IN KINETIC INDENTATION TESTS

© Vyacheslav M. Matyunin*, Artem Yu. Marchenkov, Nuha Abusaif, Nikita A. Stasenko

National research university "Moscow power engineering institute", Moscow, Russia; * e-mail: MatiuninVM@mpei.ru

Received June 22, 2018. Revised June 22, 2018. Accepted June 22, 2018.

When determining the mechanical properties of materials in kinetic indentation tests using indentation diagrams, careful consideration of the elastic compliance of the device, i.e., the hardness tester, is required. The determined values of the Young's modulus of the tested material substantially depend on the reliability of the method of evaluation and accounting for the elastic compliance. Therefore, verification of the test techniques based on kinetic indentation should be carried out using the materials with the known, but rather different values of the Young's modulus. Successful experience has been gained to date in the evaluating and accounting for the elastic compliance of the device upon kinetic indentation of the materials by a diamond pyramid which is reflected in the relevant standards. However, there is no way of transferring this experience to the kinetic indentation by a steel or carbide ball without additional research and experimental verification. We propose a technique for estimating the elastic compliance of a hardness tester using a kinetic ball indentation diagram based on the G. Hertz equation for the case of elastic contact of a ball with a plane. A linear correlation has been determined between the additional elastic deformations of the device and indentation load, which is characteristic of each device and independent on the ball diameter. The obtained dependence allows for correct consideration of the elastic compliance of the

device using software applications in recording and processing the ball indentation diagrams. Experiments have been carried out to determine the hardness and the Young's modulus through ball instrumented indentation of different materials (steel, aluminum alloy, magnesium alloy, and titanium alloy) using the existing and developed methods of taking into account the elastic compliance of the device. The coincidence or proximity of the values of the Young's modulus of the same material determined from the ball indentation diagrams and sample tensile tests is considered the main criterion proving the accuracy of the technique. The advantages and shortcomings of the known and proposed procedures are discussed along with practical recommendations for their applications.

Keywords: kinetic (instrumented) indentation; ball indenter; elastic compliance; hardness; Young modulus.

Кинетическое индентирование (в зарубежной терминологии — инструментальное индентирование — instrumented indentation) как сравнительно новый вид механических испытаний все шире используется при контроле механических свойств материалов на разных масштабных уровнях. Под кинетическим индентированием понимается процесс, при котором происходит внедрение индентора в испытуемый материал под действием плавно возрастающей нагрузки с последующим ее снятием и регистрацией диаграмм вдавливания в координатах нагрузка — перемещение индентора. При необходимости эти диаграммы регистрируют и в других координатах, например, нагрузка — время, перемещение индентора — время. Кинетическое индентирование выполняют на специальных автоматизированных приборах и установках, взаимодействующих с компьютером. Преимущества кинетического индентирования отмечены в отечественных и зарубежных публикациях, например в [1–7]. За последние семь лет в России уже введены в действие четыре стандарта по кинетическому индентированию: ГОСТ Р 8.748–2011, ГОСТ Р 8.904–2015, ГОСТ Р 56232–2014, ГОСТ Р 56474–2015. Причем первые два модифицированы по отношению к международным стандартам, третий разработан в России, а четвертый — специалистами России и Беларуси.

По кинетическим диаграммам вдавливания пирамиды чаще всего определяют твердость и модуль нормальной упругости материалов. А при вдавливании шара, помимо этих характеристик, можно оценить и такие, как, например, предел текучести, временное сопротивление, равномерную деформацию и др. [7]. Однако и при вдавливании пирамиды и при вдавливании шара необходимо учитывать упругую податливость прибора, которая проявляется в увеличении регистрируемых значений перемещения индентора за счет дополнительных упругих деформаций узлов прибора. Без учета упругой податливости прибора невозможно правильно рассчитать геометрические параметры отпечатка и поэтому определяемые значения твердости и особенно модуля нормальной упругости могут сильно отличаться от действительных.

К настоящему времени уже накоплен опыт оценки упругой податливости твердомера при индентировании алмазной пирамидой, что отражено в ГОСТ Р 8.904–2015 (приложение D). Для индентирования шаром таких сведений гораздо меньше. Вместе с тем в ГОСТ Р 56232–2014 рекомендуется и для индентирования шаром использовать методику, применяющуюся для индентирования алмазной пирамидой.

Учитывая более широкие возможности кинетического индентирования шаром при определении механических свойств материалов, авторы рассмотрели и экспериментально опробовали не только существующую, но и предложенную методику оценки упругой податливости прибора.

Исходя из ГОСТ Р 56232–2014, упругую податливость прибора определяют по линии разгрузки диаграммы вдавливания шара в координатах нагрузка F — глубина вдавливания индентора h (рис. 1) с использованием методики Оливера – Фарра [4, 5]. Согласно этой методике применительно к внедрению шара упругая податливость прибора

$$C_t = \frac{dh}{dF} = \frac{h_{\max} - h_r}{F_{\max}}, \quad (1)$$

где $h_{\max}$ — максимальное значение глубины внедрения шара; h_r — глубина внедрения шара, соответствующая точке пересечения касательной к начальному участку линии разгрузки диаграммы с осью h (см. рис. 1, а).

С учетом упругой податливости прибора расчетная глубина контакта шара

$$h_c = h_{\max} - 0,75F_{\max}C_t. \quad (2)$$

Допущением в изложенной методике является условно принятая прямолинейность участка в начале линии разгрузки. Однако этот участок можно только приближенно принять за прямолинейный. Поэтому имеется некоторая неопределенность в проведении касательной, являющейся продолжением этого участка, что отрицательно сказывается на точности определения h_r . Вместе с тем авторы этой методики предлагают для повышения точности выразить степенной зависимостью начальный участок линии разгрузки и

использовать эту зависимость для нахождения касательной дифференцированием при $F_{\max}$.

В связи с этим авторы данной статьи выбрали другой подход к оценке упругой податливости прибора, основанный на уравнении Г. Герца для случая упругого контакта шара с плоскостью. Согласно этому подходу диаграмму вдавливания шара в упругой области получают в координатах нагрузка F – упругое сближение α_0 (см. рис. 1, б), в упругопластической области — в координатах нагрузка F – упругопластическое сближение α . Под упругим (α_0) и упругопластическим (α) сближениями следует понимать сближение центра шара с центром невосстановленной поверхности отпечатка. Принципиальное отличие в трактовке диаграмм на рис. 1 состоит в том, что диаграмма F – α представляет зависимость нагрузки F от упругопластического сближения α , в которое входит упругая деформация шара. При регистрации диаграммы F – h в случае вдавливания алмазной пирамиды ее упругим сжатием можно пренебречь из-за высоких значений твердости и модуля упругости алмаза. При использовании стального закаленного шара необходимо учитывать его упругую деформацию при индентировании различных конструкционных сталей и сплавов. В области упругого индентирования до $F = F_{\text{уп}}$ упругое сближение α_0 состоит из упругих деформаций материала ($W_{\text{м}}$) и шара ($W_{\text{ш}}$):

$$\alpha_0 = W_{\text{м}} + W_{\text{ш}}. \quad (3)$$

В области упругопластического индентирования упругопластическое сближение α включает упругое ($\alpha_{\text{уп}}$) и пластическое (h) сближения:

$$\alpha = \alpha_{\text{уп}} + h. \quad (4)$$

Глубина невосстановленного отпечатка

$$t = h + W_{\text{м}} = \alpha - W_{\text{ш}}. \quad (5)$$

При равенстве модулей нормальной упругости испытуемого материала ($E_{\text{м}}$) и материала шара ($E_{\text{ш}}$) упругие деформации $W_{\text{м}}$ и $W_{\text{ш}}$ равны между собой, а с учетом (3) – (5) глубина невосстановленного отпечатка

$$t = (\alpha + h)/2. \quad (6)$$

В случае неравенства $E_{\text{м}}$ и $E_{\text{ш}}$ эта глубина составит

$$t = h + \gamma(\alpha_{\text{уп}}), \quad (7)$$

где коэффициент $\gamma = \frac{E_{\text{ш}}}{E_{\text{ш}} + E_{\text{м}}}$.

Если исключить упругую податливость прибора, то на упругом участке диаграммы вдавли-

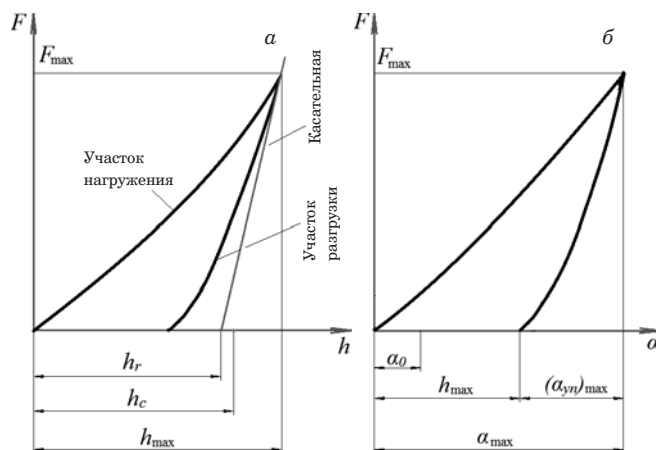


Рис. 1. Схемы диаграмм вдавливания шара F – h (а) и F – α (б)

вания упругое сближение α_0 можно определить из формулы Г. Герца

$$F = \frac{4R^{0.5}}{3 \left(\frac{1 - \nu_{\text{м}}^2}{E_{\text{м}}} + \frac{1 - \nu_{\text{ш}}^2}{E_{\text{ш}}} \right)} \alpha_0^{1.5}, \quad (8)$$

где R — радиус шара; $\nu_{\text{м}}$ и $\nu_{\text{ш}}$ — коэффициенты Пуассона испытуемого материала и материала шара соответственно.

Приняв $J_{\text{м}} = \frac{1 - \nu_{\text{м}}^2}{E_{\text{м}}}$ и $J_{\text{ш}} = \frac{1 - \nu_{\text{ш}}^2}{E_{\text{ш}}}$, из (8) можно получить

$$\alpha_0 = \left[\frac{9F^2}{16R} (J_{\text{м}} + J_{\text{ш}})^2 \right]^{1/3}. \quad (9)$$

В частном случае — при $J_{\text{м}} = J_{\text{ш}} = J$ — из (9) следует

$$\alpha_0 = \left[\frac{9F^2}{16R} 4J^2 \right]^{1/3}. \quad (10)$$

На упругом участке диаграммы вдавливания к упругому сближению α_0 добавляется дополнительная упругая деформация $\Delta\alpha$ звеньев прибора, а поэтому регистрируемое упругое сближение

$$\alpha'_0 = \alpha_0 + \Delta\alpha. \quad (11)$$

Если располагать упругим участком реальной диаграммы вдавливания, то, определив по нему несколько значений α'_0 , F и рассчитав α_0 для каждого F , можно найти связь $\Delta\alpha$ с F для исследуемого твердомера. Для установления такой связи был проведен ряд экспериментов.

В качестве испытуемого материала использовали образцовую плитку твердостью 470 HV10. Кинетическое индентирование выполняли шара-

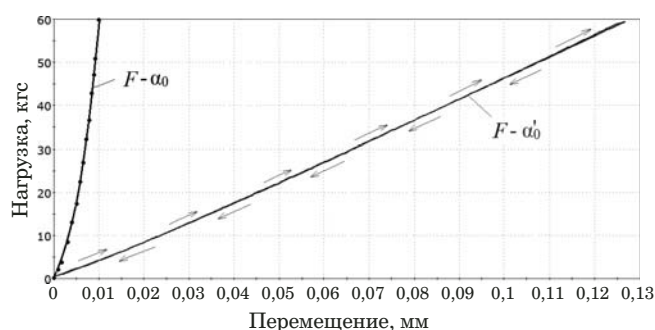


Рис. 2. Экспериментальная $F - \alpha'_0$ и расчетная $F - \alpha_0$ диаграммы вдавливания шара ($D = 30,17$ мм) в упругой области

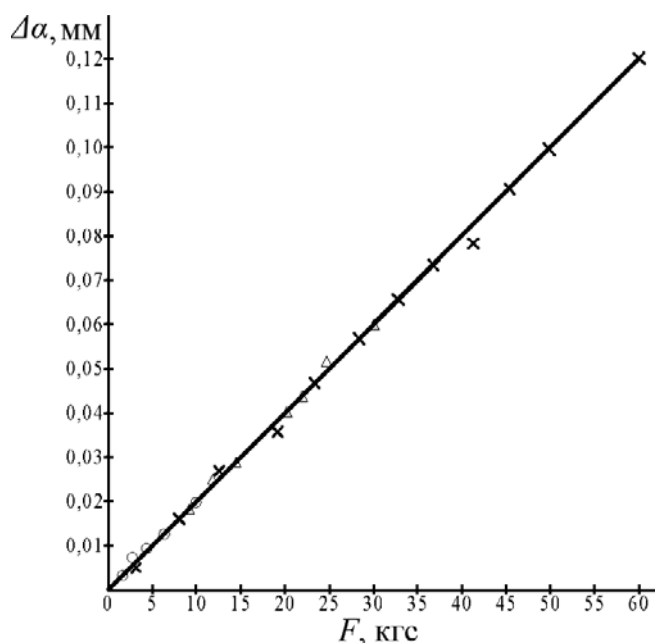


Рис. 3. Зависимость $\Delta\alpha$ от F в упругой области при вдавливании шаров диаметрами D , равными 10 (○), 15,04 (△) и 30,17 мм (×)

ми диаметрами D , равными 30,17, 15,04 и 10 мм. Материал шаров — сталь ШХ20СГ твердостью 60 HRC (990 HV10). Выбор указанных плитки и диаметров шаров обусловлен необходимостью получения упругого участка диаграммы вдавливания с достаточной протяженностью, чтобы измерить по нему не менее 10 значений F и α'_0 . Кроме того, использование разных шаров из одного материала позволяет выявить влияние D на связь $\Delta\alpha$ с F . Индентирование выполняли на автоматизированном приборе МЭИ-ТА [7] и универсальной машине Instron 5982, переоборудованной для испытаний вдавливанием в режиме сжатия.

Максимальные нагрузки вдавливания, до которых индентирование каждого шара происходило в упругой области, были установлены при

условии совпадения линий нагружения и полной разгрузки диаграммы.

На рис. 2 представлена диаграмма вдавливания $F - \alpha'_0$ в упругой области, полученная на машине Instron 5982 при нагружении и разгрузке шара диаметром $D = 30,17$ мм. Здесь же показана расчетная зависимость Г. Герца $F - \alpha_0$, а стрелками — направления совпадающих линий нагружения и разгрузки.

Для каждой диаграммы вдавливания в 10–15 точках определяли F и α'_0 . Затем для каждого значения F рассчитывали α_0 по формулам (9)–(10), в которых принято: $E_m = E_{ш} = E = 21\,500$ кгс/мм²; $\nu_m = \nu_{ш} = \nu = 0,3$; $J_m = J_{ш} = J = 0,0000423$ мм²/кгс. Располагая значениями α'_0 и α_0 при каждой нагрузке F , можно было рассчитать $\Delta\alpha$ и установить ее связь с F (рис. 3).

Статистическая обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что между $\Delta\alpha$ и F наблюдается общая прямо пропорциональная связь для всех диаметров шаров с коэффициентом корреляции $r = 0,999$:

$$\Delta\alpha = kF, \quad (12)$$

где k — коэффициент пропорциональности, который характеризует упругую податливость прибора или испытательной машины. В данном случае для машины Instron 5982 коэффициент $k = 0,00215$ мм/кгс.

Аналогичная прямо пропорциональная зависимость $\Delta\alpha$ от F была получена и для прибора МЭИ-ТА, но с другим коэффициентом пропорциональности — $k = 0,00011$ мм/кгс.

Установленная прямо пропорциональная связь $\Delta\alpha$ с F , не зависящая от D , позволяет более просто определить коэффициент пропорциональности k для любых прибора или машины по двум-трем точкам упругой части диаграммы вдавливания одного шара, а затем использовать ее для шаров разного диаметра.

Недостатком предлагаемой методики оценки и учета упругой податливости прибора является предположение о единой прямо пропорциональной связи $\Delta\alpha$ с F для различных диапазонов индентирования, включая микро- и нанодиапазоны. К настоящему времени эта методика пока опробована только в макродиапазоне индентирования.

Преимущество данной методики состоит в простоте ее использования и возможности автоматизированного учета программными средствами при регистрации и обработке диаграммы вдавливания $F - \alpha$.

Для экспериментальной проверки изложенной методики оценки и учета упругой податливости прибора были определены по диаграммам

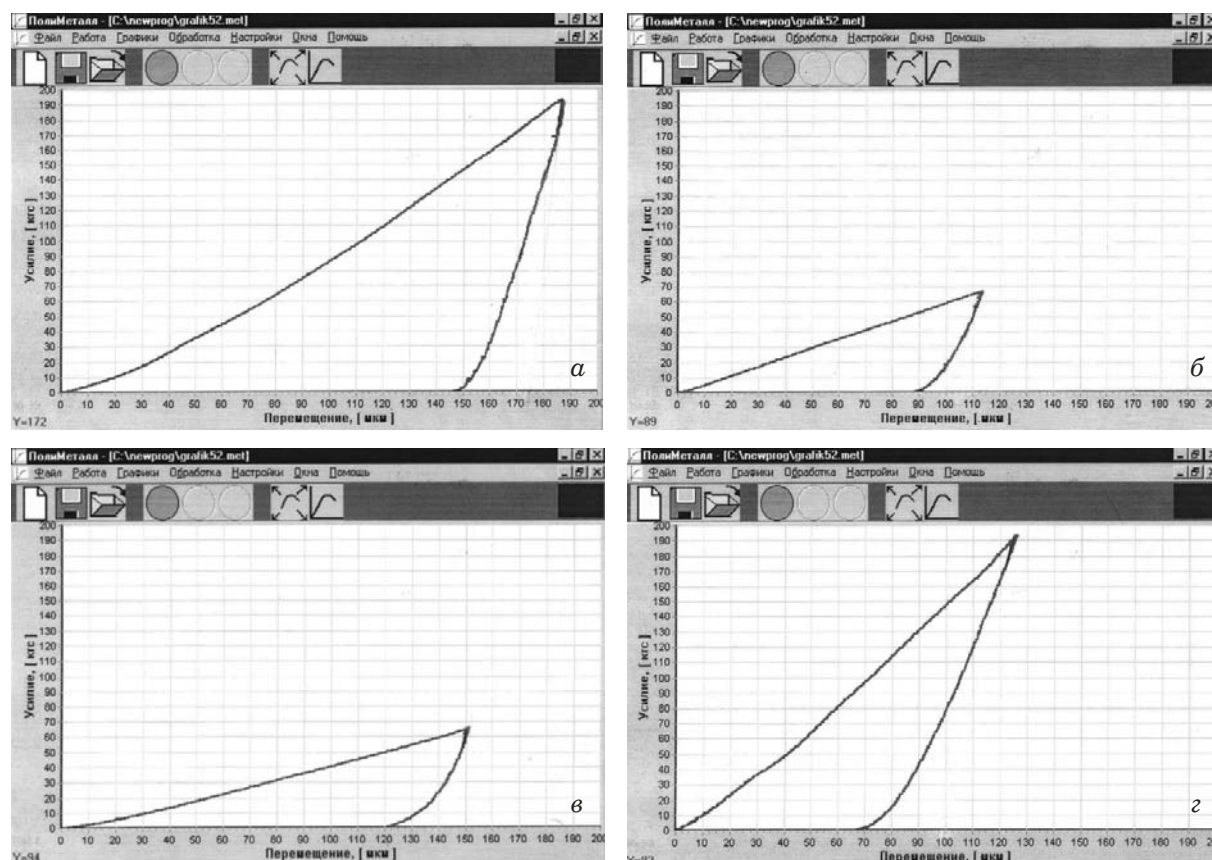


Рис. 4. Диаграмма вдавливания $F - \alpha$ для стали ЭП184 (а), алюминиевого сплава Д16 (б), магниевого сплава МА2-1 (в), титанового сплава 5В (г)

вдавливания значения модуля нормальной упругости и твердости по Бринеллю различных материалов. Следует отметить, что из всех механических характеристик материала модуль упругости в наибольшей степени зависит от упругой податливости прибора. Поэтому, сравнивая значения модуля упругости, определяемые вдавливанием индентора и другим стандартным способом, например, растяжением образцов, можно сделать вывод о пригодности той или иной методики. Для испытаний растяжением и вдавливанием использовали материалы, сильно различающиеся модулем упругости: сталь ЭП184, алюминиевый сплав Д16, магниевый сплав МА2-1, титановый сплав 5В. Вначале модуль упругости E оценивали на машине Instron 5982 при растяжении

образцов с применением экстензометра Instron GL25 с базой 25 мм. Твердость по Бринеллю HB определяли на аттестованном приборе МЭИ-Т7 по диаметру отпечатка при вдавливании шара диаметром $D = 2,5$ мм (ГОСТ 9012–59). В табл. 1 приведены полученные значения E и HB для испытанных материалов.

Испытания кинетическим индентированием выполняли на автоматизированном приборе МЭИ-ТА, для которого уже была получена связь $\Delta\alpha$ с F . Диаметр шара выбран таким же — 2,5 мм, как и для прибора МЭИ-Т7, на котором определяли твердость по Бринеллю HB .

На рис. 4 представлены диаграммы вдавливания $F - \alpha$ испытанных материалов. Значения максимальных нагрузок вдавливания $F_{\max}$ для

Таблица 1. Результаты определения модуля нормальной упругости E методом растяжения образцов и твердости по Бринеллю HB с измерением диаметра отпечатка d (ГОСТ 9012–59) испытанных материалов

Материал и его марка	E		HB	
	Н/мм ²	кгс/мм ²	Н/мм ²	кгс/мм ²
Сталь ЭП184	208 335	21 237	1570	160
Алюминиевый сплав Д16	71 417	7280	760	77,5
Магниевый сплав МА2-1	41 300	4210	535	54,5
Титановый сплав 5В	114 581	11 680	2727	278

каждого материала выбраны близкими к значениям нагрузок, рекомендуемых ГОСТ 9012–59 для шара диаметром $D = 2,5$ мм в зависимости от уровня твердости испытываемого материала.

По полученным диаграммам вдавливания определяли твердость индентирования по Бринеллю HB_{IT} и модуль упругости E_{IT} при индентировании согласно ГОСТ Р 56232–2014.

Твердость HB_{IT} находили с использованием h_c , рассчитанной по формуле (2):

$$HB_{IT} = F_{\max}/(\pi D h_c). \quad (13)$$

Для расчета E_{IT} вначале определяли приведенный модуль упругости при вдавливании

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C_t \sqrt{A_p}}, \quad (14)$$

где $A_p = \pi a_c^2$ — площадь поперечного сечения контактной поверхности шара радиусом $a_c = \sqrt{h_c D - h_c^2}$.

Зная E_r , $E_{\text{ш}}$, $\nu_{\text{ш}}$, $\nu_{\text{м}}$, рассчитывали

$$E_{IT} = \frac{E_{\text{ш}} E_r (1 - \nu_{\text{м}}^2)}{E_{\text{ш}} - E_r (1 - \nu_{\text{ш}}^2)}. \quad (15)$$

По тем же диаграммам вдавливания (см. рис. 4) находили модуль упругости $E_{\text{м}}$ и невосстановленную твердость по Бринеллю HB_t с использованием предложенной методики учета упругой податливости и формулы (7) для определения невосстановленной глубины отпечатка t . Модуль упругости $E_{\text{м}}$ определяли по формуле М. Матлина, исходящей из уравнения Г. Герца, но с поправкой на пластическую деформацию в

упругопластической области вдавливания индентора [8]:

$$E_{\text{м}} = \frac{1 - \nu_{\text{м}}^2}{\frac{4(\alpha - h)\sqrt{R(\alpha + h)}}{3F} + \frac{1 - \nu_{\text{ш}}^2}{E_{\text{ш}}}}. \quad (16)$$

Невосстановленная твердость по Бринеллю

$$HB_t = \frac{F_{\max}}{\pi D t_c}, \quad (17)$$

где t_c — глубина невосстановленного отпечатка при $F_{\max}$, рассчитанная по формуле (7).

В табл. 2 приведены значения h_c , HB_{IT} , E_{IT} , рассчитанные по формулам (2), (13), (15), а также t_c , $E_{\text{м}}$, HB_t , вычисленные по формулам (7), (16), (17) соответственно. Из нее следует, что различия значений модулей упругости E_{IT} и $E_{\text{м}}$ для стали ЭП184, алюминиевого сплава Д16 и магниевого сплава МА2-1, определенных с использованием двух методик учета упругой податливости прибора, не превышает 3,5 %. При этом для титанового сплава 5В это различие оказалось больше — 12 %. Если сравнивать значения модуля упругости, определенные индентированием и растяжением, то для стали, алюминиевого и магниевого сплавов они отличаются не более чем на 3,7 %. При этом для титанового сплава модуль упругости занижен на 7,1 % и завышен на 5,6 % при определении по стандартной и предлагаемой методикам. Однако если воспользоваться двумя методиками и рассчитать средние значения модуля упругости для одного и того же материала, то различия с результатами растяжения существенно снижаются и не превышают 5 %.

Таблица 2. Характеристики материалов, определенные по диаграммам вдавливания шара с использованием существующей и предлагаемой методик оценки упругой податливости прибора МЭИ-ТА ($D = 2,5$ мм)

Характеристика материала	Существующая методика оценки упругой податливости прибора (ГОСТ Р 56232–2014)				Предлагаемая методика оценки упругой податливости прибора			
	ЭП184	Д16	МА2-1	5В	ЭП184	Д16	МА2-1	5В
$F_{\max}$, Н (кгс)	1883 (192)	638 (65)	638 (65)	1893 (193)	1883 (192)	638 (65)	638 (65)	1893 (193)
h_c , мм	0,178	0,1047	0,139	0,104	—	—	—	—
t_c , мм	—	—	—	—	0,1568	0,1018	0,138	0,09
HB_{IT} , Н/мм ² (кгс/мм ²)	1344 (137)	776 (79,1)	585 (59,6)	2315 (236)	—	—	—	—
HB_t , Н/мм ² (кгс/мм ²)	—	—	—	—	1530 (156)	796 (81,3)	589 (60)	2678 (273)
E_r , Н/мм ² (кгс/мм ²)	117092 (11936)	57967 (5909)	37101 (3782)	77734 (7924)	—	—	—	—
E_{IT} , Н/мм ² (кгс/мм ²)	215349 (21952)	69749 (7110)	40201 (4098)	106439 (10850)	—	—	—	—
$E_{\text{м}}$, Н/мм ² (кгс/мм ²)	—	—	—	—	208099 (21213)	68768 (7010)	41624 (4243)	120967 (12331)

Твердости по Бринеллю при индентировании HV_{IT} и HV_b , определенные по двум методикам, различаются для испытанных материалов аналогично модулю упругости. Самое большое различие наблюдалось для титанового сплава. Однако значения HV_b ближе к значениям HV , чем HV_{IT} . Вместе с тем следует отметить, что HV_b , HV_{IT} и HV могут заметно различаться между собой, поскольку методики их определения основаны на разных подходах.

Таким образом, выполнены анализ и экспериментальная проверка существующей и предложенной методик оценки упругой податливости прибора — твердомера при кинетическом индентировании материалов шаром. Предложенная методика, основанная на уравнении Г. Герца для случая упругого контакта шара с плоскостью, позволяет учесть программными средствами упругую податливость прибора при регистрации и обработке диаграмм вдавливания шара. В качестве основного критерия, подтверждающего достоверность методики, приняты совпадение или близость значений модуля нормальной упругости одного и того же материала, определенных по диаграммам вдавливания шара и растяжения образца. Экспериментальная проверка методик выполнена на стали, алюминии, магниевом и титановом сплавах с сильно различающимися значениями модуля нормальной упругости. Показано, что каждая из изложенных методик имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому целесообразно использовать обе методики при определении механических свойств материалов кинетическим индентированием. При нахождении средних значений одной и той же механической характеристики с использованием двух рассмотренных методик результаты испытаний кинетическим индентированием будут более достоверными.

Еще одно немаловажное обстоятельство заключается в том, что разброс значений механических характеристик, определяемых индентированием, может быть вызван также и другими причинами, например, неоднородностью структуры материала, низким качеством подготовки его поверхности к испытаниям, погрешностями измерений, регистрации и обработки диаграмм вдавливания и т.д. В связи с этим необходима автоматизация процессов индентирования и расчетов механических характеристик материалов программными средствами при взаимодействии прибора с компьютером и статистической обработкой результатов испытаний. Это позволит снизить погрешности определения механических свойств за счет исключения влияния «человеческого фактора» при измерениях и обработке диаграмм вдавливания. Если поставлена задача определить минимальное количество испытаний для

определения механических свойств с заданной точностью, то это возможно, например, по программе Metall, разработанной в НИУ «МЭИ» [7] и опробованной на практике с положительным результатом.

Проведенные эксперименты показали, что при отсутствии прибора — твердомера для регистрации диаграммы вдавливания можно воспользоваться другими испытательными машинами, например, машиной Instron 5982 или аналогичной ей при нагружении материала индентором в режиме сжатия. Упругую податливость такой машины также можно оценить по диаграмме вдавливания, что и было продемонстрировано в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бульчев С. И., Алехин В. П., Терновский А. П. Об определении физико-механических свойств материалов методом непрерывного вдавливания индентора / Физика и химия обработки материалов. 1976. № 2. С. 54 – 58.
2. Бульчев С. И., Алехин В. П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. — М.: Машиностроение, 1990. — 224 с.
3. Федосов С. А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием. — М.: МГУ, 2004. — 98 с.
4. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / Journal of materials research. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
5. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / Materials Res. Soc. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.
6. Головин Ю. И. Наноиндентирование и его возможности. — М.: Машиностроение, 2009. — 312 с.
7. Матюнин В. М. Индентирование в диагностике механических свойств материалов. — М.: Издательский дом МЭИ, 2015. — 288 с.
8. Дрозд М. С., Матлин М. М., Сидякин Ю. И. Инженерные расчеты упругопластической контактной деформации. — М.: Машиностроение, 1986. — 224 с.

REFERENCES

1. Bulychev S. I., Alekhin V. P., Ternovskiy A. P. Evaluation of materials mechanical properties using instrumented indentation / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 1976. N 2. P. 54 – 58 [in Russian].
2. Bulychev S. I., Alekhin V. P. Materials instrumented indentation test. — Moscow: Mashinostroenie, 1990. — 224 p. [in Russian].
3. Fedosov S. A., Peshek L. The application of microindentation methods for materials mechanical properties evaluation. — Moscow: Izd. MGU, 2004. — 98 p. [in Russian].
4. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / Journal of materials research. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564 – 1583.
5. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / Materials Res. Soc. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3 – 20.
6. Golovin Yu. I. Nanoindentation and its potential. — Moscow: Mashinostroenie, 2009. — 312 p. [in Russian].
7. Matyunin V. M. Indentation as the materials mechanical properties diagnostics method. — Moscow: Izd. dom MEI, 2015. — 288 p. [in Russian].
8. Drozd M. S., Matlin M. M., Sidiakin Yu. I. Engineering calculations for elastic-plastic contact strain. — Moscow: Mashinostroenie, 1986. — 224 p. [in Russian].

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-64-76>

ВОПРОСЫ ОРГАНИЗАЦИИ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ В ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

© Светлана Николаевна Гусарова^{1*}, Юлия Михайловна Ерохина²,
Елена Ивановна Хунузиди^{1**}

¹ Учебно-научный центр систем менеджмента НИТУ «МИСиС», Москва, Россия;
e-mail: * gusarova.sn@mail.ru; ** hunuzidi@mc.misis.ru

² ФГУП «ВНИИСМТ» — ООО «Центр Содействие», Москва, Россия; e-mail: yuliyaerokhina@mail.ru

*Статья поступила 27 июля 2018 г. Поступила после доработки 18 декабря 2018 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Рассмотрены и обобщены проблемы организации, внедрения и проведения внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний (ВЛК) в испытательных лабораториях (ИЛ). Перечислены основные задачи, которые должен решать ВЛК, напрямую связанные с минимизацией рисков получения неудовлетворительных результатов испытаний, рассмотрены вопросы выбора способов и видов контроля. Предложены процессный и системный подходы к организации и выполнению ВЛК с учетом оценки рисков на этапах планирования, реализации, мониторинга ВЛК в ИЛ, позволяющие контролировать весь перечень используемых лабораторией методик измерений (МИ), сделав процедуру ВЛК прозрачной для всех заинтересованных сторон. Рекомендован эффективный способ описания ВЛК, начиная с этапа планирования, с применением «Программы ВЛК». Предложена форма «Программы ВЛК», которая позволяет обеспечить результативность процесса, вести записи и получить необходимые данные для достижения поставленных перед ВЛК целей: обеспечение требуемой точности/неопределенности результатов текущих испытаний по всей номенклатуре МИ, поддержание процессов проведения испытаний в статистически контролируемом состоянии, обоснованное подтверждение лабораторией своей технической компетентности, а следовательно, и обеспечение доверия внутреннего и внешнего заказчиков, надзорных организаций к результатам испытаний и деятельности ИЛ в целом. Проведен анализ этапов ВЛК с использованием принципа Шухарта – Деминга — PDCA с перечнем возможных рисков получения недостоверных результатов. Даны рекомендации по эффективной реализации каждого этапа процесса. Перечислены типичные ошибки ИЛ при выполнении ВЛК, что позволит читателям не только научиться избегать их, но и учитывать как возможные риски в рамках реализации процесса.

Ключевые слова: внутрилабораторный контроль качества результатов испытаний; планирование и реализация ВЛК.

QUESTIONS OF THE INTERNAL CONTROL QUALITY ASSURANCE OF TEST'S RESULTS IN THE TESTING LABORATORY

© Svetlana N. Gusarova^{1*}, Yuliya M. Erokhina², Elena I. Hunuzidi^{1**}

¹ National Research Technological University “MISiS” (NRTU “MIS&S”), Moscow, Russia;
e-mail: * gusarova.sn@mail.ru; ** hunuzidi@mc.misis.ru

² All-Russian Research Institute for Standardization of Materials and Technologies (FSUE “VNIISMT”) — LLC “Center for Assistance”, Moscow, Russia; e-mail: yuliyaerokhina@mail.ru

Received July 27, 2018. Revised December 18, 2018. Accepted February 25, 2019.

The problems regarding arrangement and implementation of the intralaboratory quality control (ILC) of test results in testing laboratories (TL) are reviewed and summarized. The main goals of ILC directly

aimed at minimization of the risks of getting unsatisfactory test results are considered along with the choice of the methods and types of control. The process and system approaches to organization and performance of the ILC are proposed with allowance for the risk assessment at the stages of planning, implementation, and monitoring of the ILC, which provide a control of all measurement techniques (MT) used in the laboratory, thus making the control procedure transparent to all the parties concerned. An effective way to describe the ILC starting with the stage of planning is recommended. The proposed "ILC Program" ensures the efficiency and effectiveness of the process to match the goals set for ILC: ensuring of the required accuracy (uncertainty) of current test results for the entire nomenclature of measurement techniques, maintaining the testing processes in a statistically controlled state, and, consequently, ensuring of the confidence of internal and external customers and supervisory organizations to the results of testing and activities of the TL as a whole thus proving the technical competence of the laboratory. We present the results of analysis of all ILC stages using the Shewhart-Deming — PDCA principle with a list of possible risks of obtaining unreliable results. Recommendations on the effective implementation of each stage of the process are given. Listed typical mistakes of ILC implementation can help the readers not only to avoid them, but also consider them as possible risks.

Keywords: intralaboratory quality control of test results; planning and implementation of intralaboratory quality control.

Введение

Новые редакции стандартов ГОСТ ИСО 9001–2015 и ISO/IEC 17025:2017 [1, 2] требуют от испытательных лабораторий применения процессного подхода и риск-ориентированного мышления. Основная цель авторов статьи — на основе результатов проведения внешних аудитов в ИЛ предложить способ описания деятельности ИЛ по внутрилабораторному (внутреннему) контролю качества результатов испытаний с использованием процессного подхода, дать рекомендации по применению системного подхода к планированию и проведению ВЛК, познакомить с распространенными типичными ошибками в практической деятельности лабораторий, чтобы можно было учесть эти ошибки в виде возможных рисков и принять превентивные меры для их минимизации.

В отечественной литературе вопросам планирования и выбора процедур ВЛК всегда было посвящено значительное количество публикаций, перечислить которые здесь не представляется возможным, поэтому авторы статьи ограничились ссылками только на некоторые, по их мнению, наиболее значимые работы [3 – 6]. В дополнение к сказанному в распоряжении ИЛ есть целая серия нормативных документов (НД), посвященных этому вопросу, например [7 – 9]. Однако организация процесса ВЛК (планирования, выполнения и документирования) является до сих пор одним из сложных вопросов, который приходится решать самостоятельно любой лаборатории для обеспечения и/или подтверждения достоверности полученных результатов испытаний (количественного химического анализа (КХА), измерений) и своей технической компетентности.

ВЛК — это один из самых творческих процессов в лаборатории, организация которого, как правило, отдается на откуп самой лаборатории, и на который руководство достаточно часто не выделяет достаточно ресурсов (например, для при-

обретения программного обеспечения). Однако ВЛК в обязательном порядке должен быть выполнен в ИЛ для гарантии достоверности полученных результатов испытаний, поэтому для его реализации лаборатории приходится выделять временные, человеческие, интеллектуальные и материальные ресурсы в любом случае, даже без учета большой степени ее загруженности. Для того, чтобы процесс ВЛК в ИЛ был не только результативен, но и эффективен, эти ресурсы нужно по возможности обоснованно минимизировать. Процесс ВЛК должен уже на этапе планирования отвечать целому комплексу требований, быть понятным для его участников, а результаты ВЛК должны быть максимально достоверными для того, чтобы избежать рисков получения ошибочных данных и принятия неправильных управленческих решений. Ниже рассмотрены основные проблемы выполнения ВЛК в ИЛ, даны рекомендации по его планированию и проведению в целях обеспечения результативности и эффективности с учетом новых требований.

Состояние проблемы ВЛК в испытательных лабораториях

Следует сразу отметить, что в статье не рассматриваются виды деятельности, связанные с созданием в ИЛ условий, гарантирующих получение достоверных результатов испытаний, т.е. предупредительный контроль или превентивные меры, также минимизирующие риски появления несоответствий в ходе подготовки и проведения испытаний, получения недостоверных результатов. Действительно, предупредительный контроль является одной из составляющих, обеспечивающих получение достоверных результатов, он обязателен для выполнения и охватывает множество аспектов, регламентированных в Руководстве по качеству ИЛ и/или в инструкциях ИЛ. Однако элементы такого контроля по сути не являются составной частью ВЛК и должны

быть рассмотрены отдельно, хотя многие лаборатории в своих документах отождествляют эти виды предупредительного контроля с процессом ВЛК.

В данной статье не рассматривается также вопрос организации и проведения внешнего контроля качества и участия ИЛ в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ), поскольку это отдельная тема для обсуждения. Данная публикация не распространяется на органолептический анализ и микробиологические исследования. Для этих испытаний требуется другой подход к процедуре контроля, например [10, 11].

Статья базируется на концепции обеспечения единства измерений и погрешности результатов испытаний. Перейти от оцененной погрешности результата испытаний к его неопределенности можно достаточно просто, используя рекомендации [8, 12].

С одной стороны, деятельность ИЛ в части контроля качества результатов испытаний регламентирована целым комплексом требований и рекомендаций, например [7 – 9, 13], выполнение которых лаборатория должна продемонстрировать хотя бы на формальной основе. С другой стороны, лаборатория располагает массивами собранных и обработанных данных по итогам ВЛК за большой период времени, анализ которых позволяет ей принимать достаточно обоснованные решения по тому или другому виду контроля, объекту, средству контроля и методике измерений (МИ) с точки зрения своего опыта, ресурсов и с учетом оценки собственных статистических данных.

Выводы о качестве результатов испытаний сотрудники лаборатории делают на основе своего предыдущего опыта и результатов текущих контрольных испытаний. Поэтому при проведении разных внешних проверок (аудитов) к принятию решений лаборатории по организации ВЛК следует относиться с уважением и рассматривать этот вопрос с учетом практики работы лаборатории и специфики применяемых ею методик измерений (МИ), а не подходить к этому вопросу формально. Тем не менее анализ итогов внешних аудитов показывает, что при их проведении имеют место необоснованные требования со стороны проверяющих экспертов по организации ВЛК без оценки опыта лаборатории, специфики ее работы, периодичности выполнения конкретных МИ. В этом случае лаборатория становится заложником выполнения таких требований, которые могут значительно увеличить ее трудозатраты на проведение ВЛК, но быть или малоэффективными, или совсем неэффективными.

Следует заметить, что именно выполнение ВЛК позволяет лаборатории продемонстрировать применение риск-ориентированного мыш-

ления [1, 2], позволяющего идентифицировать риски получения недостоверных результатов испытаний и управлять ими, а также выявлять и устранять причины появления несоответствий требованиям методик измерений (МИ) при проведении испытаний. Процесс ВЛК можно назвать результативным, если он позволяет лаборатории не только предотвращать выдачу недостоверных результатов испытаний, но и немедленно реагировать на ситуации, когда погрешность/неопределенность (или ее составляющие) полученного результата не соответствует приписанным (лабораторным) характеристикам и другим установленным требованиям МИ; выявлять проблемы, идентифицировать и устранять причины их появления в оперативном режиме («on line»).

Основными целями ВЛК являются: обеспечение требуемой точности/неопределенности результатов текущих испытаний, поддержание процесса проведения испытаний в статистически контролируемом (стабильном) состоянии, обоснованное подтверждение лабораторией своей технической компетентности, а также обеспечение доверия внутреннего и внешнего заказчиков, надзорных организаций к результатам испытаний.

Способы и виды контроля

Основные способы, виды и средства контроля в ИЛ представлены на рис. 1. В лаборатории могут быть реализованы два способа контроля: оперативный контроль (ОК) процедуры испытаний и контроль стабильности (КС) результатов испытаний во времени. Их можно дополнить другими видами контроля. Во многих случаях целесообразно осуществлять контроль правильности выполнения МИ, ведения записей и расчетов при получении результатов измерений. Следует подчеркнуть, что выполнение всех видов контроля сотрудники лаборатории должны подтверждать записями.

ОК может выполняться как самими исполнителями, так и в рамках шифрованного эксперимента. Дело в том, что самое эффективное локальное вмешательство в процесс (когда это обосновано) в режиме («on line» обычно осуществляют сотрудники, занятые в процессе испытания и/или близкие к нему, что всегда следует учитывать при планировании ВЛК. Оперативный контроль проводят также при появлении факторов, влияющих на статистическую стабильность процесса испытаний (смена реактивов, стандартных образцов и др.).

Однако недостаточно наладить оперативный контроль, важно там, где это возможно, подтвердить, что полученный уровень показателей качества результатов испытаний остается достигнутым на протяжении долгого времени. Кон-

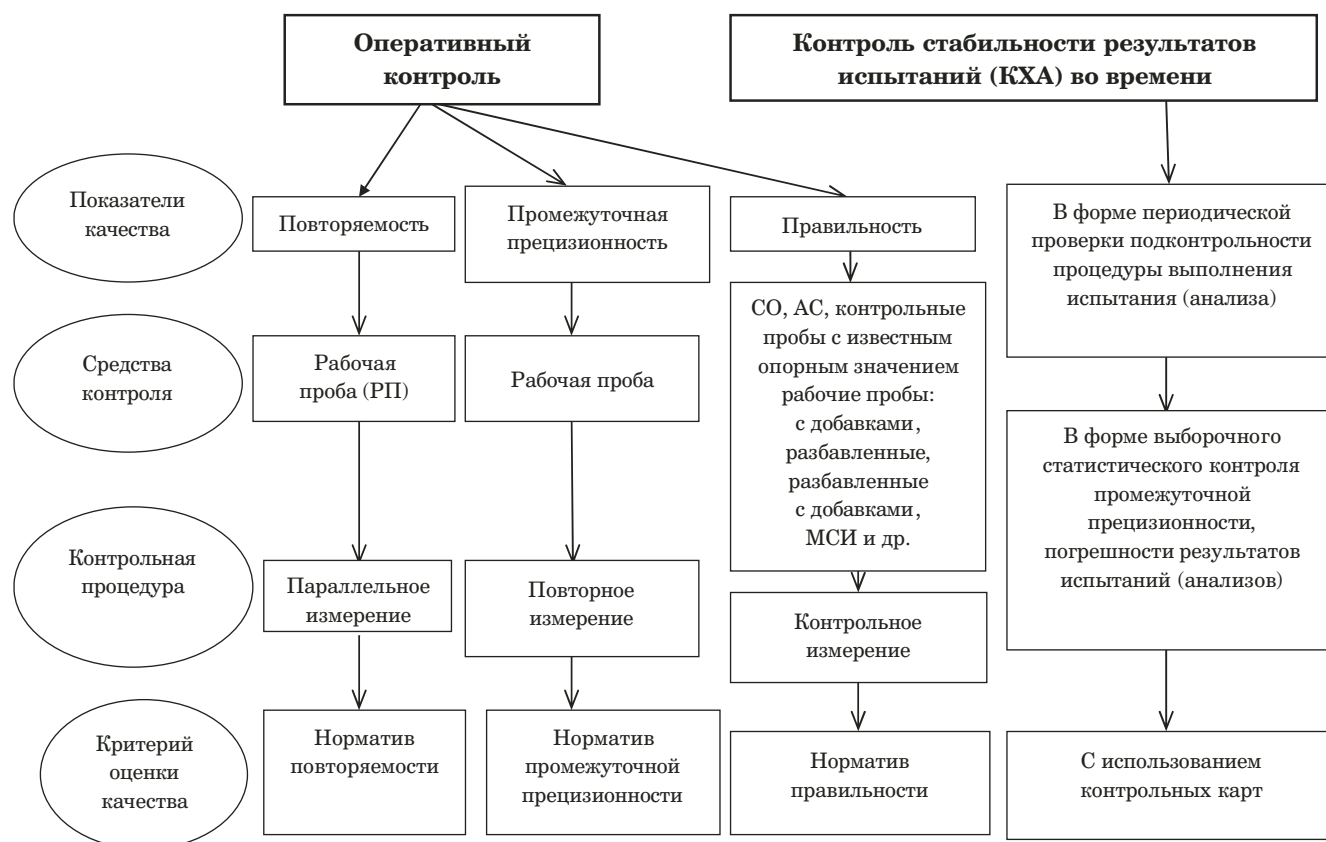


Рис. 1. Виды внутреннего контроля качества результатов испытаний в ИЛ

контроль стабильности процесса и результатов измерений во времени (КС) должен распространяться на МИ, для которых это целесообразно. КС может принимать разные формы: а) контрольные карты Шухарта (ККШ); б) периодическая проверка подконтрольности процедуры испытаний; в) выборочный статистический контроль по альтернативному признаку. Все алгоритмы КС достаточно четко описаны в руководстве [8], поэтому мы ограничимся только комментариями к их выбору и использованию в лаборатории.

Следует заметить, что при проведении ВЛК применительно к конкретным МИ весьма эффективно применение программного обеспечения для систематизации и обработки результатов испытаний. Широкое применение получили такие программные средства, как QControl, LabQuality и др., с помощью которых на контрольных картах Шухарта легко выявить типовые структуры, указывающие на наличие особых причин вариаций (правила Вестгарда). Но, к сожалению, следует констатировать, что из-за недостатка финансирования значительная часть испытательных лабораторий по-прежнему обходится построением контрольных карт с использованием Microsoft Excel.

Если МИ выполняют в лаборатории ежедневно или достаточно часто, то применение ККШ

намного предпочтительнее. Чтобы обнаружить структуры и тренды в наборе собранных массивов данных по итогам контроля, их нужно визуализировать [9, 14]. Роль ККШ, или «полученных картинок», значительно больше, чем представление той же информации в табличном виде. Правильная «картинка» позволяет увидеть связь данных друг с другом, наличие в них каких-то особенностей и структур, которые не могут быть обнаружены при текстовом или табличном представлении. Следует заметить, что никто пока не придумал лучший способ контроля стабильности любого процесса, чем использование ККШ. Этот инструмент позволяет визуализировать процесс, увидеть все тренды, оценить систематику и принять решение в текущем режиме сразу при появлении тревожных признаков или выбросов. Другими словами, ККШ позволяют принимать решения не на основе точечных данных, полученных в рамках оперативного контроля, а с учетом анализа разброса параметров испытаний.

Если у лаборатории нет возможности вести ККШ, поскольку МИ выполняется, например, не чаще одного раза в месяц, то в данном случае можно применять вид статистического контроля, описанный в разделе 7 руководства [8] — проверку подконтрольности процесса испытаний.

И, наконец, последний вариант контроля стабильности процесса испытаний — выборочный статистический контроль по альтернативному признаку [8, раздел 8]. С нашей точки зрения, это самый малоэффективный способ КС для лаборатории, поскольку выводы можно сделать только по окончании длительного контролируемого периода. Как правило, эта процедура занимает около года, и у лаборатории в течение этого времени нет возможности разобраться в причинах сбоев (если они имеют место) и повлиять на процесс, переведя его в статистически управляемое состояние. Однако лаборатории часто прибегают к этому виду контроля, считая его наиболее простым. Формально такие лаборатории не в чем упрекнуть, но результаты такого контроля практически невозможно использовать для анализа причин несоответствий и улучшения деятельности лаборатории.

Применение системного и процессного подходов к ВЛК

При планировании, организации, проведении и последующей актуализации (или корректировке) процесса ВЛК лаборатории приходится всегда принимать сложные решения. Проведение ВЛК обязательно, однако предварительно сотрудникам ИЛ необходимо решить ряд задач внутри лаборатории, в частности:

- в каком объеме осуществлять ВЛК, какие виды контроля для МИ следует выбрать;

- какие контрольные параметры или характеристики нужно выбрать для данной МИ;

- на какие нормативы ориентироваться для принятия решений по итогам контроля;

- кто и с какой периодичностью будет выполнять контроль по данной МИ;

- каким образом следует регистрировать результаты контроля;

- какие средства контроля можно использовать, как минимизировать затраты, поскольку стандартные образцы/эталоны подчас очень дороги;

- нужно ли проверять качество работы исполнителей (использовать шифрованные пробы, проверку правильности выполнения МИ) или сами исполнители будут подтверждать правильность полученных ими результатов с использованием контрольных образцов (проб) и далее самостоятельно осуществлять контроль стабильности процесса проведения измерений во времени.

Сложность ситуации по организации ВЛК усугубляется еще и тем, что сотрудники лаборатории достаточно редко имеют возможность проходить обучение в специализированных организациях, включая обучение по системам менеджмента и метрологическому обеспечению деятельности лаборатории. Никакие учебники, публика-

ции, нормативная документация не позволяют получить однозначные ответы на конкретные вопросы, связанные с реальной практикой работы лаборатории. Тем не менее выводы о достоверности результатов испытаний, статистической стабильности процесса измерений, а также о подтверждении технической компетентности лаборатории получают именно на основе контрольных испытаний, запланированных и проведенных в рамках ВЛК.

Проведение ВЛК лаборатория должна рассматривать как процесс, для которого необходимо назначить ответственного сотрудника, определить «входы» и «выходы» процесса, точки контроля и периодичность оценки его результативности (мониторинг) в целях принятия решений по его улучшению. Процессный подход в деятельности лаборатории четко регламентирован не только в ГОСТ Р ИСО 9001–2015, но и в новой версии ISO/IEC 17025:2017 [1, 2]. Более того, из этих документов следует необходимость «встраивания» в процесс деятельности по идентификации, оценке и управлению рисками. Из этого принципа вытекают положения, рассмотренные ниже.

1. ВЛК должен быть осуществлен в лаборатории на регулярной (плановой) основе для всей номенклатуры используемых МИ, включая заявленную область аккредитации. Процедуру ВЛК целесообразно распространить на все виды испытаний, проводимых ИЛ, включая количественный химический анализ, качественные испытания, физико-механические испытания, разрушающий и неразрушающий контроль, инструментальные методы измерений и пр. В первую очередь лаборатории, как правило, проводят ВЛК для МИ с установленными показателями качества в виде характеристик погрешности (неопределенности). Однако результаты испытаний, полученные с помощью качественных и полуколичественных МИ, целесообразно тоже контролировать, поскольку существует риск появления ошибочного результата, особенно там, где за долгое время не было предусмотрено никаких видов контроля. Какой вид контроля для этих целей выбрать — это решение лаборатории с учетом специфики объекта испытаний, тяжести последствий при наступлении рисков ситуации, имеющихся ресурсов.

2. В ИЛ и/или ее структурных подразделениях должен быть назначен ответственный (координатор) за организацию, регистрацию, проведение и интерпретацию результатов ВЛК. Без этого решения процесс ВЛК в лаборатории будет «обезглавлен». Не следует возлагать ответственность за выполнение ВЛК на руководителя ИЛ, который решает более сложные административные задачи: имеет смысл возложить ответствен-

ность за проведение большинства этапов оперативного контроля на исполнителей. Ответственность за принятие, выполнение и регистрацию действий по результатам контроля, включая временную приостановку испытаний, устранение несоответствий и осуществление корректирующих действий, несут, соответственно, исполнитель, ответственный за ВЛК, и руководитель ИЛ (каждый — в сфере своей компетенции). В этом случае очень важна достаточная квалификация сотрудников, включая исполнителей.

3. Организации и проведению ВЛК (применительно к конкретной МИ) может предшествовать процедура подтверждения возможности и правильности использования этой методики в лаборатории с учетом требований [2, 13]. Например, если МИ разработана и аттестована в той лаборатории, где она используется для решения конкретных аналитических задач, то процедура аттестации МИ уже доказала правильность и обоснованность ее использования в данной лаборатории. Это же положение относится и к МИ, которые используют в лаборатории длительное время. В этом случае правильность применения таких МИ в данной лаборатории подтверждена многолетним опытом и обоснована результатами ВЛК и межлабораторными сличительными испытаниями (МСИ).

4. По решению лаборатории возможно обоснованное проведение контроля не по всему алгоритму МИ, а только по ее проблемной части. Например, если есть информация о наличии не учтенных ранее дополнительных значимых факторов (неадекватность СО, неоднородность образцов и пр.), то лаборатория может планировать отдельные экспериментальные проверки в рамках ВЛК, чтобы оценить их влияние.

5. Процедура ВЛК должна быть прозрачной и пошагово документированной, ее необходимо довести до сведения всех заинтересованных сотрудников лаборатории. По сути в ВЛК должен быть вовлечен весь персонал ИЛ, проводящий испытания. В тех случаях, когда лаборатория не может воспользоваться программами для компьютеризации ВЛК, исполнители должны знать основы статистического управления процессами, построения, ведения ККШ для того, чтобы уметь их интерпретировать (включая использование правил Вестгарда), четко выполнять контроль в соответствии с установленными алгоритмами, вести соответствующие записи по установленным формам регистрации. Это замечание в первую очередь касается удаленных ИЛ, а также тех лабораторий, где сотрудники работают вахтовым методом и у них нет возможности иметь в штате еще и координатора ВЛК. В противном случае весьма вероятны потеря нужных данных, принятие неправильных решений, вплоть до вольной

или невольной подтасовки результатов контроля. Исполнители должны понимать, что причиной появления различных выбросов и трендов при контроле в большинстве случаев являются не их ошибки, а «голос процесса испытаний», отражающий появление специальных причин и влияние различных факторов вариабельности, описывающих границы статистической стабильности процесса [15, 16].

Планирование, выполнение, мониторинг и совершенствование процесса ВЛК

Поскольку ВЛК является процессом, то к алгоритму его выполнения, контроля и улучшения применим хорошо известный цикл Шухарта – Деминга *PDCA* — «планируй — выполняй — контролируй — совершенствуй», который «защит» в структуры и содержание всех новых редакций стандартов-требований к системам менеджмента, включая [1, 2]. Авторы статьи использовали цикл *PDCA* как инструмент для описания процесса ВЛК в ИЛ.

Этап планирования процесса ВЛК является главным для лаборатории. С одной стороны, эффективное планирование ВЛК необходимо для получения исходных данных, с другой — для минимизации трудозатрат. Такой документ ИЛ разрабатывает на год или более длительный срок, он имеет соответствующий статус (утверждение на уровне руководителя лаборатории) и охватывает все МИ, включенные в область деятельности лаборатории (область аккредитации), а также доступен и прозрачен для всех заинтересованных лиц, включая исполнителей.

Этот документ разрабатывает ответственное лицо (или рабочая группа) на основе и с учетом следующих факторов:

- номенклатуры МИ, применяемых в ИЛ;
- частоты использования МИ и их специфики;
- особенностей и специфики объектов испытаний;

- наличия средств контроля: стабильных рабочих проб, стандартных образцов (СО), аттестованных смесей (АС), возможности применения метода добавки;

- квалификации исполнителей и др.

Целесообразно для разработки и планирования ВЛК создать рабочую группу с привлечением представителей различных направлений деятельности. «Мозговой штурм» и коллективная компетентность рабочей группы позволяют завершить работу по планированию процесса оптимальным способом с минимизацией трудозатрат и с максимальным учетом возможных рисков, влияющих факторов и опыта лаборатории.

На этапе планирования принимают решения по видам контроля, количеству контрольных процедур за месяц/год в случае конкретной МИ

с учетом необходимости набора достаточной базы данных для накопления и получения информации о характеристиках погрешности/неопределенности, построения и ведения ККШ или периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения испытаний (там, где это необходимо и целесообразно).

Итоги планирования, как правило, оформляют в виде конкретного документа (программы, плана или графика) в зависимости от ведомственных требований, а также практики лаборатории и ее отраслевой принадлежности. Целесообразно такой документ утвердить на уровне руководителя лаборатории и назвать «Программой ВЛК», поскольку его содержание позволяет лаборатории реализовать системный подход и включает не только данные по видам и периодичности контроля, что характерно для графиков ВЛК, но и всю остальную приведенную выше информацию.

В самом общем случае планирование ВЛК с использованием такой Программы позволяет учесть и охватить всю номенклатуру используемых МИ; установить виды контроля, параметры, характеристики и нормативы; определить периодичность выполнения и средства контроля (с учетом идентифицированных рисков); назначить ответственных за проведение и регистрацию результатов контроля; унифицировать формы регистрации данных и пр.

В таблице приведен пример такой «Программы ВЛК» для лаборатории, которая ежедневно выполняет несколько МИ для небольшой номенклатуры объектов испытаний. В этом случае приведение конкретных нормативов контроля в графе 7 «Программы ВЛК» является обоснованным и удобным для исполнителей.

В случае, если в область деятельности лаборатории включено значительное количество объектов испытаний и МИ, в упомянутой выше «Программе ВЛК» можно в графе 1 группировать МИ в виде блоков. Например, первый блок — это МИ, которые реализуются с частотой менее одного раза в квартал, полгода или даже один раз в год. В этом случае применим только «ужесточенный» оперативный контроль, который целесообразно сделать обязательной процедурой при каждом выполнении МИ.

Второй блок — это МИ, используемые примерно один раз в месяц. К нему применимы оперативный контроль и контроль стабильности результатов измерений в форме проверки подконтрольности процедуры испытаний. К третьему блоку можно отнести МИ, достаточно часто выполняемые в лаборатории. В этом случае используется оперативный контроль и на его основе ведутся контрольные карты Шухарта (см. таблицу).

Программа ВЛК может быть дополнена и расширена за счет включения дополнительных граф с учетом практики конкретной лаборатории. В любом случае наличие такого документа позволяет не только реализовать системный и процессный подходы к разработке и реализации ВЛК, но и сделать эту область деятельности унифицированной, прозрачной и понятной для всех ее участников.

Этап выполнения ВЛК на основании такой программы зависит от специфики работы лаборатории. Если номенклатура объектов испытаний стабильна и за год нет никаких изменений в номенклатуре МИ, то этот этап может продлиться год и более без существенных изменений в «Программе ВЛК». На этом этапе важно тщательно вести записи по первичным данным итогов контроля, включая информацию по характеристикам прецизионности результатов испытаний. Формы ведения записей первичных данных целесообразно унифицировать, чтобы не потерять нужную информацию и облегчить ее сбор и обработку.

Лаборатория должна четко определить место, способы и формы регистрации результатов ВЛК с тем, чтобы сохранить всю необходимую информацию для ее дальнейшей обработки, оценки и интерпретации в целях принятия обоснованных управленческих решений: это рабочие журналы, журналы контроля, контрольные карты Шухарта (ККШ), протоколы, отчеты и пр., которые можно вести и сохранять на бумажном носителе или в электронном виде.

Сотрудники лаборатории, проводящие испытания, должны четко знать порядок действий при выявлении несоответствий на этапе контроля повторяемости и оценки приемлемости полученных результатов испытаний (КХА). Они должны уметь пересчитать или найти по таблицам значения критических диапазонов $CR_{0,95}(3)$ для $n = 3$ и $CR_{0,95}(4)$ для $n = 4$ (где n — количество параллельных или единичных измерений), вести соответствующие первичные записи в рабочих журналах с регистрацией выявленных несоответствий и предпринятых коррекций и корректирующих действий (при необходимости).

Собранный таким образом массив данных не только позволит лаборатории оценить лабораторные характеристики погрешности/неопределенности результатов испытаний, сопоставить их с приписанными по МИ, но и удостовериться в том, что процесс проведения испытаний статистически стабилен и подконтролен лаборатории, а также обоснованно подтвердить свою техническую компетентность. Кроме того, по этим данным можно (при необходимости) аттестовать МИ, контрольные образцы с известным опорным значением, стандартные образцы предприятия.

Пример заполнения Программы ВЛК результатов испытаний в ИЛ

Методика измерений, частота ее выполнения	Контролируемый параметр (характеристика)	Средство контроля	Вид контроля	Периодичность контроля	Ответственный	Норматив контроля, % отн.	Место регистрации, форма регистрации
1. Контроль повторяемости результатов КХА							
ГОСТ 2642.4 ежедневно	Оксид алюминия	Рабочая проба	Контроль повторяемости/оценки приемлемости получения результатов КХА	Каждый раз при получении результата КХА	Исполнитель КХА	$r_{(n=2)} = 6,6$ $CR_{0,95(3)} = 8,0$ $CR_{0,95(4)} = 8,7$	Рабочий журнал, альбом форм ИЛ (пп. 3 – 5)
ГОСТ 2642.6 ежедневно	Диоксид титана					$r_{(n=2)} = 12$ $CR_{0,95(3)} = 15$ $CR_{0,95(4)} = 16$	
ГОСТ 2642.1 ежедневно	Нерастворимый в воде осадок					$r_{(n=2)} = 26,3 - 15,5$ $CR_{0,95(3)} = 31,4 - 18,5$ $CR_{0,95(4)} = 34,5 - 19,0$	
2. Оперативный контроль (ОК) результатов КХА							
ГОСТ 2642.4	Оксид алюминия	Контрольная проба с известным содержанием (АС)	Оперативный контроль точности и промежуточной прецизионности (в условиях разные операторы, разное время)	Один раз в сутки	Исполнитель анализа	$r_x = 6,6; R_x = 6,4;$ $\delta_x = 5,6$	Рабочий журнал, альбом форм ИЛ (пп. 3 – 5)
ГОСТ 2642.6.	Диоксид титана					$r_x = 12; R_x = 22;$ $\delta_x = 18$	
ГОСТ 2642.1	Нерастворимый в воде осадок	СО		Два раза в неделю	Исполнитель анализа	$r_{(n=2)} = 26,3 - 15,5;$ $R_x = 33 - 19;$ $\delta_x = 17,4 - 7,8$	
3. Шифрованный контроль для оценки качества работы исполнителей							
ГОСТ 2642.4	Оксид алюминия	Шифрованный контроль для оценки качества работы исполнителей (вторные испытания одной и той же пробы разными исполнителями) и/или рабочей пробы с добавкой	Шифрованный контроль промежуточной прецизионности (рабочая проба) и точности (рабочая проба с добавкой)	Один раз в месяц	Ответственный за ВЛК	$R_x = 6,4; \delta_x = 5,6$ K рассчитывают по формуле (см. инструкцию)	Рабочий журнал (журнал ВЛК), альбом ИЛ (пп. 3 – 5)
ГОСТ 2642.6.	Диоксид титана					$R_x = 22 \% \text{ отн.}$ $\delta_x = 18 \% \text{ отн.}$ K рассчитывают по формуле (см. инструкцию)	
ГОСТ 2642.2	Нерастворимый в воде осадок					$R_x = 33 - 19$ $\delta_x = 17,4 - 7,8$	
4. Контроль стабильности процесса КХА во времени с использованием ККШ							
ГОСТ 2642.4	Оксид алюминия	Массив данных по итогам контроля по п. 2 Программы	ККШ на базе оперативного контроля повторяемости, промежуточной прецизионности и точности результатов ОК по п. 2	Введение данных в ККШ за ВЛК каждый раз при получении результатов	Ответственный за ВЛК	Пределы предупреждения и действия на повторяемости, ККШ повторяемости, промежуточной прецизионности и правильности. ККШ среднего для контроля (правильности)	ККШ размахов на повторяемости, промежуточной прецизионности. ККШ среднего для контроля (правильности)



Рис. 2. Способы оценки прецизионности (случайной погрешности) результатов

Если лаборатория проводит испытания по МИ, для которой отсутствуют контрольные образцы, то целесообразно не отказываться от контроля, а для его проведения использовать полученные в лаборатории оценки прецизионности результатов испытаний с четкой идентификацией факторов вариабельности (рис. 2).

Если же перед лабораторией стоит задача расширения номенклатуры объектов и, соответственно, МИ, то после запланированной процедуры оценки применимости новых МИ и получения удовлетворительных результатов по ее итогам новые МИ должны быть «встроены» в Программу ВЛК.

Следует повторить, что массивы данных, собранных лабораторией, сами по себе не являются информацией для принятия необходимых и обоснованных решений. Переход от набора цифр к пониманию и выводам (решениям) осуществляется путем анализа данных, алгоритмы которого и должны быть заложены в упомянутой Программе.

Применение ККШ основано на сопоставлении результатов контрольных процедур с установленными пределами действия и предупреждения. Для интерпретации ККШ большое значение имеет также использование правил Вестгарда — одного из самых эффективных способов контроля.

Ведение ККШ можно условно разбить на несколько этапов: первый — сбор, обработка данных и построение ККШ с пределами предупреждения и действия; второй — ведение и интерпретация ККШ; третий — корректировка или актуализация ККШ [14].

Мониторинг процесса ВЛК и, соответственно, «Программы ВЛК» лаборатория осуществляет, как правило, в запланированные периоды времени, например, один раз в год в процессе

анализа СМК со стороны руководства ИЛ, а также в рабочем порядке, например, в рамках внутреннего аудита, в случае производственной необходимости или при возникновении каких-то форс-мажорных обстоятельств. Контрольные карты Шухарта с установленной периодичностью должны подвергаться анализу на предмет необходимости введения поправок, пересмотра пределов предупреждения и действия, поиска специальных причин выбросов, вариаций и трендов.

Если в МИ предусмотрено определение нескольких компонентов, то при проведении ВЛК лаборатория может ограничиться выбором одного-двух компонентов или параметров (так называемых «индикаторов» или «реперов») с учетом наличия корреляции полученных результатов контроля по разным характеристикам/параметрам. Это может быть компонент с максимальным значением показателя точности результата испытаний или наиболее проблемно определяемый компонент в рамках данной МИ, причем при последующей корректировке ВЛК можно предусмотреть смену контролируемых компонентов/параметров.

Если МИ используют в лаборатории примерно раз в месяц и реже (что характерно, например, для лабораторий, занимающихся производственным экологическим контролем), то целесообразно применить такой инструмент, как периодическая проверка подконтрольности процедуры испытаний, поскольку этот способ применим для оценки пяти и более результатов контроля. Следовательно, можно оценить стабильность процесса в рамках пяти-шести месяцев. Более того, лаборатория может в отдельных случаях обосновать переход от построения ККШ к оценке подконтрольности процедуры испытаний, если в течение длительного времени ККШ подтверждает, что процесс испытаний хорошо налажен и статистически стабилен во времени.

При оперативном контроле промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности выполняют первичное и повторное контрольные измерения для одной и той же рабочей пробы. В качестве рабочей может рассматриваться и контрольная проба, анализируемая исполнителем как рабочая проба в серии измерений. Но при этом виде контроля в записях должны быть четко зафиксированы условия вариабельности, которые могут быть выбраны из вариантов: разные время (Т); операторы (О); градуировка/калибровка/поверка (С); разные, но идентичные средства измерений (Е) (см. рис. 2).

В общем случае при планировании и выполнении контроля промежуточной прецизионности в качестве средства контроля может быть взята специально выбранная рабочая проба (из числа



Рис. 3. Роль и место статистических методов управления процессами в цикле совершенствования Шухарта – Деминга

испытанных ранее) при условии, что ее метрологические характеристики стабильны во времени. При этом средство контроля может быть испытано с применением одной и той же МИ, но в разное время и разными операторами. Факторы вариабельности выбирает сотрудник, ответственный за ВЛК, исходя из практики работы и возможностей лаборатории, и регистрирует в Программе ВЛК и журналах регистрации результатов контроля.

Если в МИ не указан норматив промежуточной прецизионности $R_{\text{д}}$, то на начальном этапе контроля он может быть рассчитан с использованием предела воспроизводимости (R), указанного в МИ, по которой проводили испытания: $R_{\text{д}} = 0,84R$ [7, 8].

Целесообразно в отдельных случаях в качестве рабочей (контрольной) пробы использовать аттестованную смесь или СО. Такой подход позволяет минимизировать трудозатраты, оценив в рамках одного этапа контроля одновременно все составляющие характеристики погрешности результатов контрольных испытаний, включая систематическую погрешность и прецизионность.

Актуализация и совершенствование ВЛК в лаборатории — завершающий этап процесса — базируется на результатах мониторинга и является основой для нового витка процесса ВЛК по циклу PDCA. Этот подход распространяется и на составляющие процесса ВЛК, как это показано на рис. 3 для контроля стабильности результатов испытаний. Программу ВЛК нужно по мере необ-

ходимости анализировать, корректировать и совершенствовать с учетом исходной информации, полученной в рамках мониторинга процесса испытаний, внедрения новых МИ, испытаний новых объектов, появления тревожных признаков, повышения квалификации сотрудников, а также учета рисков, часть из которых перечислена ниже. Возможна и обратная картина: при подтверждении того факта, что процесс выполнения конкретной МИ является стабильным в течение длительного времени, интервалы оперативного контроля (и контроля стабильности) могут быть обоснованно увеличены. Один из вариантов — при проведении внутрилабораторного контроля точности можно ужесточить нормативы контроля с применением коэффициента 0,84 (например, $K = 0,84\Delta$ для уровня значимости $\alpha = 0,10$ и $P = 0,90$ соответственно [7, 8]).

Этап совершенствования завершается корректировкой или актуализацией Программы ВЛК с утверждением ее новой версии вплоть до появления необходимости следующей ее актуализации.

Для оценки рисков и принятия превентивных мер в процессе ВЛК ниже перечислены некоторые типичные ошибки, которые ИЛ часто допускают при проведении ВЛК, причем на долю ККШ, как правило, приходится их большая часть.

1. При выполнении МИ, в которых регламентирован только предел повторяемости, некоторые лаборатории забывают, что они должны

Объект	Цинк чушковой
Определяемый компонент	Олово
Методика анализа	ГОСТ 17261-87 Спектральный метод анализа
Единица измерения	%
Период заполнения контрольной карты	1.01.18-15.09.18
Аттестованное значение образца для контроля	0,0016%
Контрольная карта:	для контроля погрешности
Пределы предупреждения	$K_{пр. в(n)} = \pm 0,0006$
Пределы действия	$K_{д. в(n)} = \pm 0,0009$
Средняя линия	$K_{ср} = 0$

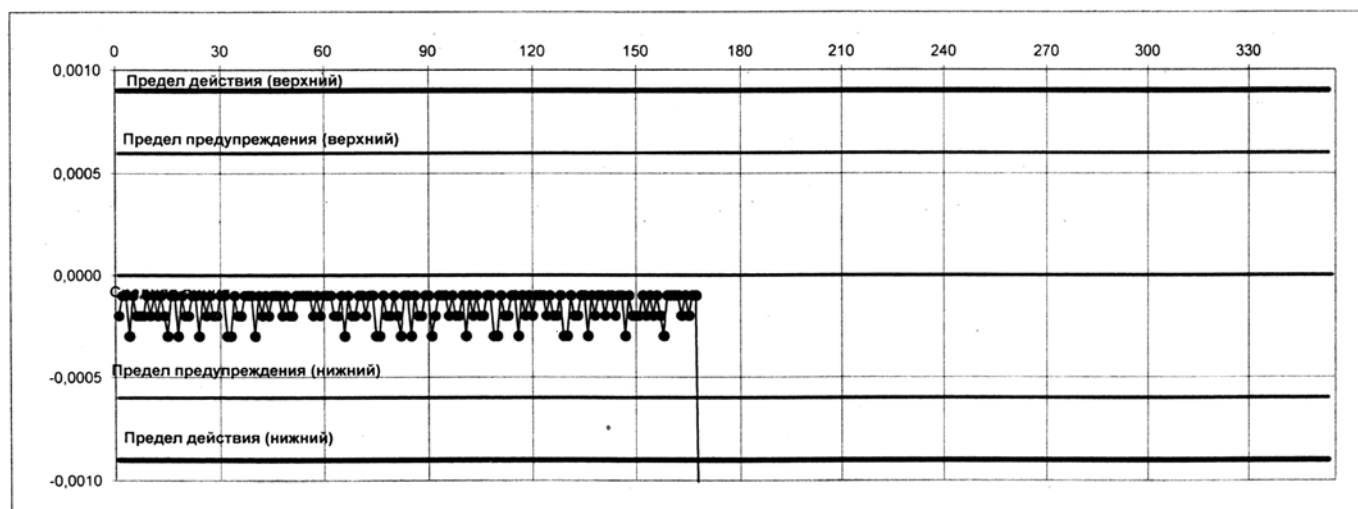


Рис. 4. Пример наличия типичных ошибок при построении и ведении контрольной карты Шухарта

оценить лабораторные характеристики погрешности (неопределенности), и ограничиваются только контролем повторяемости в рамках ВЛК, считая, что сделали все возможное для подтверждения достоверности полученных результатов испытаний. Ясно, что такое решение не является обоснованным, поскольку «за кадром» остаются такие важные характеристики качества результатов испытаний, как точность (правильность) и промежуточная прецизионность.

2. Оперативный контроль подменяется результатами контроля стабильности градуировочных характеристик и/или «рекалибровок» (например, для спектральных методов анализа).

3. При планировании и последующей корректировке процесса ВЛК лаборатория неукоснительно и последовательно следует таблице 5 «Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц» из РМГ 76 [8], забывая о том, что это не требование, а рекомендация, которая не может учитывать специфику работы конкретной ИЛ, ее объектов испытаний и применяемых МИ, опыта работы и, соответственно, фактических данных по итогам ВЛК.

4. Применение при построении ККШ вместо рассчитанных по собранным массивам данных пределов предупреждения и действия нормативов по НД, регламентирующих требования к объекту испытаний, делает бессмысленным такой контроль стабильности процесса измерений и подменяет ККШ картами хода процесса. В от-

дельных случаях (вместо расчетных пределов предупреждения и действия на ККШ) лаборатории используют приписанные по МИ характеристики погрешности/неопределенности или даже характеристики погрешности аттестованных значений используемых СО.

5. Неправильно выбранный масштаб при построении ККШ: ККШ по вертикали должна занимать примерно половину листа формата А4. Возможны арифметические ошибки при расчетах, когда на ККШ нанесены средние линии и границы предупреждения и действия, положение которых (даже визуально) не отвечает их реальным значениям, поскольку они находятся далеко за границами ККШ. На рис. 4 показан пример ведения реальной ККШ в ИЛ, позволяющий проиллюстрировать наличие большинства из перечисленных выше ошибок.

6. Еще один вариант ошибки, которая встречается в отдельных лабораториях — это ведение ККШ применительно к отдельной МИ и ее показателям только в течение года. В следующем году сотрудники лаборатории заново начинают сбор данных и построение ККШ, что противоречит целям ВЛК и здравому смыслу.

7. Попытки построения и ведения X- и R-карт Шухарта для МИ, в рамках которых получают дискретные значения определяемого показателя (например, балл зерна, температуру вспышки в открытом/закрытом тигле). Напомним, что X- и R-карты Шухарта используют для

непрерывных случайных величин, когда применим нормальный закон распределения, в то время как к дискретным случайным величинам применимы другие функции распределения. Для таких МИ и их показателей построение ККШ не приносит пользы лаборатории, а только отвлекает ресурсы. В этом случае ККШ выглядят как горизонтальные линии и/или длинные горизонтальные ступеньки. Дискретной называют случайную величину, которая принимает отдельные, изолированные возможные значения с определенными вероятностями. Число возможных значений дискретной случайной величины может быть конечным или бесконечным.

Выводы

1. Появление новых редакций стандартов-требований [1, 2] к деятельности испытательных лабораторий обязывает их в дальнейшем демонстрировать применение процессного подхода, оценки и управления рисками.

2. Процесс ВЛК, как и любой другой процесс, целесообразно рассматривать и документировать с использованием цикла *PDCA*, что позволяет оценить и проанализировать все этапы его реализации от планирования до мониторинга и совершенствования.

3. Процесс ВЛК должен учитывать идентифицированные риски и охватывать всю номенклатуру выполняемых в лаборатории МИ и всех исполнителей.

4. Оперативный контроль следует планировать, в первую очередь, с учетом необходимости получения на этом этапе массивов данных, необходимых для проведения контроля стабильности результатов испытаний, расчета лабораторных характеристик погрешности.

5. Кроме оперативного контроля, лаборатории необходимо постоянно убеждаться в стабильности процессов измерений во времени, отслеживать их тенденции и тренды. Выбор видов контроля стабильности результатов испытаний во времени остается за лабораторией при условии их максимальной эффективности для выполнения поставленных целей и минимизации рисков.

6. Там, где это возможно, при проведении ВЛК целесообразно применять ККШ как единственный инструмент, позволяющий получить «голос процесса» в режиме реального времени, найти причины выбросов, устранить их и перевести процесс измерений в управляемое состояние.

7. Предложен способ планирования ВЛК в виде «Программы ВЛК», включающей практически всю требуемую для реализации процесса информацию.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р ИСО 9001–2015. Системы менеджмента качества. Требования. — М.: Стандартинформ, 2015. — 23 с.
- ISO/IEC 17025:2017. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
- Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. — М.: Изд-во МИТХТ, 2014. — 416 с.
- Дворкин В. И. Внутрिलाбораторный контроль качества. Организация контроля стабильности и оценка характеристик процесса измерений / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 60 – 68.
- Дворкин В. И. Внутрिलाбораторный контроль качества. Основные подходы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 4. С. 65 – 67.
- Внутренний контроль качества. Руководство для аналитических лабораторий / Под ред. И. В. Болдырева. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. — 80 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. — М.: Стандартинформ, 2006. — 43 с.
- РМГ 76–2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 110 с.
- ГОСТ Р ИСО 7870-2–2015. Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта. — М.: Стандартинформ, 2016. — 41 с.
- ГОСТ 53701–2009. Руководство по применению ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 в лабораториях, применяющих органолептический анализ. — М.: Стандартинформ, 2011. — 10 с.
- МУ 2.1.4.1057–01. Организация внутреннего контроля качества санитарно-микробиологических исследований воды. — М.: Минздрав России, 2001. — 91 с.
- ИСО 21748:2010. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений.
- ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2018. — 28 с.
- Адлер Ю. П., Шпер В. Л. Статистическое управление процессами: учеб. пособие. — М.: НИТУ «МИСиС», 2015. — 235 с.
- Гусарова С. Н., Шпер В. Л. Статистическое управление процессами и методы аналитического контроля / Современная лабораторная практика. 2008. № 2. С. 20 – 25.
- Адлер Ю. П., Хунузиди Е. И., Шпер В. Л. Количественные оценки роли статистического и системного мышления в принятии решений / Методы менеджмента качества. 2007. № 1. С. 33 – 37.

REFERENCES

- ISO 9001:2015 (E). Quality management systems. — Requirements. — Geneva, ISO Copyright Office, 2015. — 29 p.
- ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <http://www.iso.org/ru> (accessed February 25, 2019).
- Dvorkin V. I. Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis. — Moscow: MITHT, 2014. — 416 p. [in Russian].
- Dvorkin V. I. Intralaboratory Quality Control. Organization of Stability Control and Assessment of the Performance Measurement Process / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 6. P. 60 – 68 [in Russian].
- Dvorkin V. I. Intralaboratory Quality control. Basic approaches / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 4. P. 65 – 67 [in Russian].
- Internal quality control. Manual for analytical laboratories / I. V. Boldyrev (ed.). — St. Petersburg: TsOP «Professiya», 2015 [Russian translation].
- ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Use in practice of accuracy values. <http://www.iso.org/standard/11837.html> (accessed February 25, 2019).

8. RMG 76–2014. State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
9. ISO 7870-2:2013. Control charts. Part 2: Shewhart control charts. <http://www.iso.org/standard/40174.html> (accessed February 25, 2019).
10. State Standard GOST 53701–2009. Guidance on the application of GOST R ISO/IEC 17025 for sensory testing laboratories. — Moscow: Standartinform, 2011. — 10 p. [in Russian].
11. Methodical Instructions 2.1.4.1057–01. Organization of inter-laboratory quality control of sanitary and microbiological water research. — Moscow: Minzdrav Rossii, 2001. — 91 p. [in Russian].
12. ISO 21748:2010. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. <http://www.iso.org/ru/standard/46373.html> (accessed February 25, 2019).
13. ISO/IEC-17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <http://www.iso.org/statndard/39833.html> (accessed February 25, 2019).
14. **Adler Yu. P., Shper V. L.** Statistical processes control: textbook. — Moscow: NITU “MISiS”, 2015. — 235 p. [in Russian].
15. **Gusarova S. N., Shper V. L.** Statistical management of processes and methods of analytical control / Sovr. Lab. Praktika. 2008. N 2. P. 20 – 25 [in Russian].
16. **Adler Yu. P., Khunuzidi E. I., Shper V. L.** Quantitative assessments of the role of statistical and systemic thinking in decision-making / Met. Menedzh. Kach. 2007. N 1. P. 33 – 37 [in Russian].