

№ 8

2019
Том 85

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

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 20.08.2019
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.

СОДЕРЖАНИЕ

К 10-ЛЕТИЮ «НИИ ТРАНСНЕФТЬ»

Фридлянд Я. М., Махутов Н. А. Развитие комплексных лабораторных исследований и натурных испытаний магистральных нефтепроводов . . . 5

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Терентьев А. Г., Дудкин А. В., Морозик Ю. И. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов. 8

Барковский Н. В. Методы идентификации Bi (V) и необычных валентных форм кислорода в BaBiO₃ и сверхпроводящих оксидах системы K – Ba – Bi – O 16

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Грибков В. А., Боровицкая И. В., Демин А. С., Масляев С. А., Морозов Е. В., Пименов В. Н., Бондаренко Г. Г., Гайдар А. И. Исследование повреждаемости материалов с использованием установки типа плазменный фокус «Вихрь» 29

Андреев П. В., Сметанина К. Е., Ланцев Е. А. Рентгеновское исследование фазового состава мелкозернистых керамических материалов на основе карбида вольфрама 37

Обмен опытом

Лупачев А. В., Павлюк С. К. Определение электродных потенциалов на локальных поверхностях металлов и сварных соединений 43

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Махутов Н. А., Зацаринный В. В. Исследование эффектов концентрации и вариации механических свойств 47

Григорьев А. В., Лепов В. В. Оценка надежности металлоконструкций из стали 09Г2С, эксплуатируемых в условиях Севера и Арктики. 53

Шашкова Л. В., Манаков Н. А., Козик Е. С., Свиденко Е. В. Влияние диффузионно-подвижного и связанного водорода на водородную хрупкость стали 59

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

О пересмотре Международной системы единиц (SI) 67

Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Кузьмичева О. В. Применение риск-ориентированного мышления в испытательных лабораториях. . . . 70

ЮБИЛЕЙ

Титова Т. И. 140 лет на службе качества 79

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

№8

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.
Diagnosticska 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
© TEST-ZL Publishing, LLC, 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 20.08.2019
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 TEST-ZL Publishing, LLC. All rights are protected by law.

Contents

TO THE 10TH ANNIVERSARY OF THE PIPELINE TRANSPORT INSTITUTE (PTI)

Fridlyand Ya. M., Makhutov N. A. Development of complex laboratory
Studies and field tests for oil trunk pipelines 5

SUBSTANCES ANALYSIS

Terentyev A. G., Dudkin A. V., Morozik Yu. I. Gaining of analytical infor-
mation about a compound for structural group analysis using mass spectra of
negative ions 8
Barkovskii N. V. Methods for identification of Bi (V) and unusual oxygen va-
lence states in BaBiO₃ and superconducting oxides of K – Ba – Bi – O system 16

STRUCTURE AND PROPERTIES INVESTIGATION

PHYSICAL METHODS OF INVESTIGATION AND MONITORING

**Gribov V. A., Borovitskaya I. V., Demin A. S., Maslyayev S. A., Moro-
zov E. V., Pimenov V. N., Bondarenko G. G., Gaydar A. I.** Study of the
damageability of materials using a plasma focus device "Vikhr" 29
Andreev P. V., Smetanina K. E., Lantsev E. A. Study of the phase compo-
sition of fine-grained tungsten carbide based ceramic materials by X-ray pha-
se analysis 37

Exchange of Experience

Lupachev A. V., Pavlyuk S. K. Determination of electrode potentials on lo-
cal metals surfaces and welded joints 43

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Makhutov N. A., Zatsarinnyi V. V. Study of the effects of stress concentra-
tion and variation of the mechanical properties 47
Grigor'ev A. V., Lepov V. V. Estimation of the reliability of 09G2S steel
structures operating in arctic conditions 53
Shashkova L. V., Manakov N. A., Kozik E. S., Svidenko E. V. The effect
of diffusion-mobile and combined hydrogen on hydrogen brittleness of steel 59

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

On the revision of the International System of Units (SI) 67
Gusarova S. N., Erokhina Yu. M., Kuzmicheva O. V. Using of risk-orien-
ted thinking in testing laboratories 70

JUBILEE

Titova T. I. 140 years on duty of quality 79

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

К 10-летию «НИИ Транснефть»

To the 10th anniversary of The Pipeline Transport Institute (PTI)

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-5-7>

РАЗВИТИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

© Яков Михайлович Фридлянд, Николай Андреевич Махутов

«НИИ Транснефть», Россия, 117186, Москва, Севастопольский проспект, д. 47а; e-mail: niitnn@niitnn.transneft.ru

DEVELOPMENT OF COMPLEX LABORATORY STUDIES AND FIELD TESTS FOR OIL TRUNK PIPELINES

© Yakov M. Fridlyand, Nikolai A. Makhutov

The Pipeline Transport Institute, Sevastopol'skii pr., d. 47a, Moscow, 117186, Russia; e-mail: niitnn@niitnn.transneft.ru

Проблемы, которые переживает мировая нефтегазовая отрасль, сопряжены с комплексом научно-методических вопросов, освещаемых в основных разделах журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». Эти проблемы требуют инновационного развития отрасли в целях повышения эффективности производственных процессов, надежности и долговечности оборудования, экономии ресурсов, минимизации потерь и недопущения ущерба окружающей среде. Правильно расставленные приоритеты, акцент научной деятельности на ключевых направлениях, инвестиции в НИОКР позволяют разрабатывать для отрасли передовые технологии и оборудование. Решение указанных задач возложено на Научно-исследовательский институт трубопроводного транспорта, который на пороге своего 10-летия по праву стал головной научной организацией системы «Транснефть».

Важными звеньями научных исследований являются физическое и математическое моделирование, а также проверка научных технических и технологических решений на лабораторно-экспериментальной базе отрасли во взаимодействии с ведущими институтами Российской академии наук, Министерства науки и высшего образования, Министерства энергетики, Министерства природных ресурсов, Росстандарта, Государственной экспертизы.

Проведение исследований на действующих магистральных трубопроводах связано с рядом объективных сложностей — высокой стоимостью исследований, внесением изменений в производственный процесс, невозможностью обеспечения

и воссоздания необходимых условий для экспериментов и рядом других причин. Указанные задачи позволяют решать специальные экспериментальные исследовательские стенды, моделирующие процессы, происходящие в магистральных трубопроводах. В «НИИ Транснефть» разрабатывают и вводят в строй такие уникальные экспериментальные стенды, создают новые лаборатории и оснащают их современным оборудованием.

Это позволяет Институту активно участвовать в научно-технической деятельности, организованной в рамках приоритетных направлений развития компании «Транснефть». В число приоритетных направлений научных исследований Института входят:

- разработка методов повышения эффективности и снижения энергопотребления технологических процессов транспортировки нефти;

- фундаментальные исследования механизмов старения трубных сталей;

- фундаментальные исследования реологических свойств нефтей, совершенствование теории и практики транспортировки нефти и нефтепродуктов, в том числе тяжелых и сверхтяжелых нефтей;

- совершенствование методов диагностики и повышение эффективности обследований объектов трубопроводного транспорта.

Проблемами энергосбережения и энергообеспечения Институт занимается практически с самого основания, создавая научную основу повышения уровня энергетической эффективности и рационального использования ресурсов органи-

заций системы «Транснефть». В рамках стратегии повышения энергетической эффективности в трубопроводной отрасли реализуются проекты как по разработке новых передовых технологий и оборудования, так и по модернизации существующих. Специалисты Института вносят значительный вклад в снижение удельного потребления электроэнергии на транспортировку нефти, которое к 2020 г. должно составить не менее 4 %.

Для достижения запланированных показателей энергоэффективности реализуется целый комплекс НИОКР на тему энергосбережения, который включает в себя создание экспериментального гидродинамического стенда для проведения многофакторных исследований характеристик агентов снижения гидравлического сопротивления (противотурбулентных присадок для нефти и нефтепродуктов — далее ПТП), разработку специальной теплоизоляции, высоковольтных частотно-регулируемых приводов насосных агрегатов и др. В этой деятельности принимают активное участие лаборатория испытаний покрытий, аналитическая лаборатория и лаборатория химических реагентов.

Разработанные «НИИ Транснефть» методы оценки и повышения эффективности и снижения энергопотребления технологических процессов транспортировки нефти высоко оценивают в Международной ассоциации транспортировщиков нефти (МАТН). Проведенные участниками МАТН сравнительные бенчмаркинг-исследования энергоэффективности трубопроводных систем показали, что удельные затраты энергоресурсов на транспортировку нефти и нефтепродуктов компании «Транснефть» ниже аналогичных показателей крупных зарубежных компаний.

Фундаментальные исследования реологических свойств нефтей и совершенствование теории и практики транспортировки нефти и нефтепродуктов, в том числе тяжелых и сверхтяжелых нефтей, проводят на базе лаборатории химических реагентов и в аналитической лаборатории.

Аналитическая лаборатория специализируется на проведении фундаментальных и прикладных научных исследований в области оценки состава и свойств нефти, нефтепродуктов, присадок, химических добавок и реагентов, применяемых на магистральном трубопроводном транспорте. Оснащенная современным оборудованием лаборатория позволяет оценивать качество нефти и нефтепродуктов (дизельного топлива, автомобильного бензина, авиационного керосина), проводить углубленные исследования физико-химических и реологических свойств нефти, исследовать закономерности изменения ее состава и свойств в зависимости от степени воздействия различных факторов, характерных

для процесса перекачки, осуществлять оценку эффективности применения различных присадок и химических продуктов.

Лаборатория химических реагентов предназначена для исследований различных физических процессов, происходящих в магистральном нефтепроводе, разработки и внедрения новых технологий по повышению эффективности транспортировки нефти и нефтепродуктов. В настоящее время вводится в эксплуатацию теплогидравлический стенд, который позволит выполнять исследования процесса транспортировки тяжелых и битуминозных нефтей, оценивать эффективность депрессорных присадок и ингибиторов, моделировать процессы остывания трубопровода, определять давление в момент начала движения охлажденной в покое нефти для расчета времени безопасной остановки, подключать специальное оборудование для исследований перспективных методов воздействия на транспортируемую нефть.

Компания «Транснефть» является самой крупной в мире компанией-оператором, которая в настоящее время располагает транспортной сетью протяженностью более 70 тыс. километров, большая часть которой расположена в сложных природно-климатических условиях, на территории с мерзлыми грунтами.

Сложные условия эксплуатации требуют постоянного мониторинга состояния трубопроводов, в ходе которого осуществляют сбор и анализ данных о фактическом состоянии объектов и окружающей природной среды. Своевременная диагностика и регулярные обследования позволяют выявлять и прогнозировать опасные ситуации на объектах трубопроводного транспорта в целях их предотвращения.

Институт постоянно создает новые и совершенствует применяемые методы диагностики для повышения эффективности обследований объектов трубопроводного транспорта. Так, за последние два года был создан уникальный гидравлический стенд с изменяемой высотой, который нацелен на исследование движения нефти в трубопроводе, уменьшение опасного воздействия гидравлического удара, экспериментальную отработку новых методов обнаружения утечек, исследования процессов накопления и выноса воды при различных углах наклона трубопровода, последовательной перекачки различных жидкостей и оптимизацию процесса вытеснения нефти инертным газом.

Длительно эксплуатируемые трубопроводы требуют регулярной оценки технического состояния, исследования механических и химических свойств металла, проведения расчетов на прочность и долговечность трубопроводов с учетом условий эксплуатации и наличия дефектов.

По результатам таких исследований эксперты «НИИ Транснефть» формируют рекомендации о целесообразности и приоритетности капитального ремонта (замены) участков трубопроводов. В этой деятельности значительный объем работ выполняет лаборатория механических испытаний и металлографических исследований, в которой проводят ресурсные (циклические) испытания различных видов образцов из металла труб и определяют механические свойства неразрушающими методами (магнитными, акустическими, рентгеновскими). Состояние трубных сталей оценивают путем исследования и определения их идентичности (методами неразрушающего контроля и ограниченным количеством испытаний разрушающими методами) сталям, представленным в разработанной базе данных характеристик сталей (содержит результаты более чем 18 000 лабораторных испытаний), тем самым значительно сокращая затраты на постоянное проведение испытаний.

Институт не останавливается на достигнутом и планирует значительное расширение экспериментальной базы для решения следующих задач:

- исследование механизмов деградации и старения металла труб;

- техническое диагностирование механотехнологического оборудования (подпорных, магистральных насосов; запорной и регулирующей

- арматуры; фильтров грязеуловителей; вспомогательных систем перекачивающих станций);

- техническое диагностирование энергетического оборудования (высоковольтных электродвигателей; силовых трансформаторов; трансформаторов тока и напряжения; вакуумных выключателей и другого электротехнического оборудования);

- техническое диагностирование вертикальных стальных резервуаров и технологических трубопроводов;

- геотехнические обследования и мониторинг объектов, эксплуатируемых в сложных природно-климатических условиях.

Разработки Института демонстрируют его высокий научный потенциал, который позволяет успешно решать задачи научно-технического прогресса нефтетранспортной отрасли, разрабатывать и внедрять инновационные ресурсосберегающие технологии, обеспечивать устойчивое развитие и рациональное использование природных ресурсов.

Ключевые научные и практические разработки ведущих сотрудников Института по проблемам эффективного, устойчивого, надежного и безопасного транспорта нефти и нефтепродуктов опубликованы и будут в дальнейшем освещаться на страницах журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-8-15>**ПОЛУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ О СОЕДИНЕНИИ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО АНАЛИЗА
ПО МАСС-СПЕКТРАМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ****© Андрей Геннадьевич Терентьев^{1*}, Александр Владимирович
Дудкин², Юрий Иванович Морозик²**¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Россия, Миусская пл., 9;
*e-mail: gLsp_9@muctrl.ru² Военная академия радиационной химической и биологической защиты им. Маршала Советского Союза С. К. Тимошенко Министерства обороны РФ, 156015, г. Кострома, Россия, ул. Горького, 16.

*Статья поступила 26 апреля 2019 г. Поступила после доработки 23 мая 2019 г.
Принята к публикации 26 июня 2019 г.*

Для успешного функционирования экспертных систем, предназначенных для установления молекулярной структуры органических соединений по спектральным характеристикам, критически важным является наличие насколько возможно более полной исходной аналитической информации. Для получения такой информации желательно, а порой и необходимо использование данных различных аналитических методов. В настоящей работе продемонстрирована возможность получения новой информации об исследуемом соединении методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов с использованием серийного квадрупольного масс-спектрометра. Так, на примере нескольких фосфорсодержащих органических соединений наглядно показана возможность регистрации пиков, принадлежащих депротонированным молекулам, что очень важно для установления молекулярной массы и, соответственно, правильной идентификации вещества. В работе показаны успешные примеры получения информации о наличии в структуре соединений фрагментов с положительным зарядом к электрону. Полученные методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов данные существенно отличаются от данных «классического» метода масс-спектрометрии электронной ионизации положительных ионов и являются дополнительной информацией о структуре соединений, которая может быть успешно использована в дополнение к результатам «классического» метода при проведении структурно-группового анализа. Описаны результаты экспериментов по регистрации масс-спектров отрицательных ионов, которые были получены с помощью устройства расширенного питания катода путем многократного изменения энергии ионизирующих электронов во время проведения анализа, что позволяет получать более качественный масс-спектр. Дополнительным преимуществом подхода, предложенного авторами, является возможность реализации обоих аналитических методов с использованием одного прибора.

Ключевые слова: масс-спектрометрия; отрицательные ионы; молекулярная масса; структурно-групповой анализ.

**GAINING OF ANALYTICAL INFORMATION ABOUT A COMPOUND
FOR STRUCTURAL GROUP ANALYSIS USING MASS SPECTRA OF NEGATIVE IONS****© Andrey G. Terentyev^{1*}, Alexander V. Dudkin², Yuri I. Morozik²**¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia;
*e-mail: gLsp_9@muctrl.ru² Military Academy of Nuclear, Biological, and Chemical Defence, 16, Gor'kogo ul., Kostroma, 156015, Russia.

Received April 26, 2019. Revised May 23, 2019. Accepted June 26, 2019.

Successful functioning of expert systems designed for determination of the molecular structure of organic compounds by spectral characteristics requires the availability of most complete initial analytical information. Successful functioning of expert systems designed for determination of the molecular structure of

organic compounds by spectral characteristics requires the availability of most complete initial analytical information which necessitates summarizing and using data gained in different analytical methods. We consider prospects of gaining new information about test compounds by the method of resonant electron capture negative ion mass spectrometry using a serial quadrupole mass-spectrometer. A number of phosphorus-containing organic compounds are used to demonstrate a possibility of recording mass spectrum peaks of deprotonated molecules, which is rather important for determination of the molecular mass and, hence, correct identification of the compound. Examples of successful detection of the fragments with positive electron affinity present in the structure of compounds under study are listed. The obtained results substantially differ from that obtained by the "classical" method of electron ionization positive ion mass spectrometry and can be considered as a complementary data about the structure of compounds for the purposes of structural group analysis. We also present the results of experiments in which mass spectra of negative ions were obtained using the advanced cathode power supply device via multiple change in the energy of ionizing electrons during the analysis. The possibility of implementing both analytical methods on the same device is an additional advantage of this approach.

Keywords: mass spectrometry; negative ions; molecular weight; group structure analysis.

Введение

На протяжении более чем 30 лет различные исследовательские группы пытались автоматизировать процесс получения структуры соединений по имеющимся спектральным данным [1]. Взрывной рост вычислительной мощности компьютеров, прикладного программирования привел к ускорению разработок и в этой области. На сегодняшний день можно выделить два основных метода автоматического извлечения структурной информации из спектров:

определение структуры соединения на основе библиотечного поиска по базам данных;

определение структуры *de novo*, без использования баз данных.

В настоящее время существуют крупные базы данных, содержащие информацию типа «структура-спектр» для каждого спектроскопического метода. Системы управления такими базами позволяют проводить сравнение экспериментального спектра неизвестного соединения с библиотечными спектрами. Результатом такой процедуры являются получение некоторого числового значения, оценивающего меру сходства двух спектров (фактор совпадения, *match factor*), и ранжирование спектров базы данных в соответствии с этим числовым значением. Имеющиеся алгоритмы для расчета факторов совпадений пары «спектр неизвестного соединения — библиотечный спектр» позволяют помещать корректную структуру в верхнюю позицию списка (*hit-list*) с высокой вероятностью при условии наличия эталона в базе данных. Простота и надежность этого метода обеспечили ему широкую известность и повсеместное использование. Однако нельзя забывать, что даже крупнейшие базы данных содержат только десятки или сотни тысяч спектров. Например, база масс-спектров NIST11 [2] включает данные о 243 893 масс-спектрах низкого разрешения для 212 961 соединений, в то время как наиболее известная база данных *Beilstein* BS0302PR [3] содержит данные о почти 9 миллионах известных соединений. Существует

определенная вероятность, что исследуемое соединение не будет иметь эталона в базе данных. Но это не единственная проблема идентификации соединений с помощью процедуры библиотечного поиска. Рассчитанная количественная оценка сходства двух спектров (*match factor*) не позволяет однозначно утверждать, что именно данному спектру соответствует эталонная структура. Надежность идентификации спектров зависит от их уникальности. Но наличие и интенсивности пиков, образующих спектры, сильно коррелированы, так как зависят от неслучайного распределения фрагментов в молекуле. Другими словами, соединения, имеющие родственные структуры, обычно имеют сходные масс-спектры, и это основная проблема для библиотечного поиска, особенно при использовании баз данных, содержащих несколько десятков и сотен тысяч соединений.

Кардинальное отличие второго метода заключается в определении структуры соединения без использования процедуры библиотечного поиска. Точкой отсчета развития этого направления послужил широко известный проект DENDRAL [4], в рамках которого была сформирована общая стратегия решения задач структурной идентификации. В общем виде экспертные системы данного типа представляют собой три независимых модуля: интерпретатора спектров, генератора структурных изомеров и ранжирования соединений-кандидатов. Задача первого модуля заключается в проведении структурно-группового анализа для формирования списка структурных ограничений. Другими словами, необходимо по спектрометрическим данным определить фрагменты (структурные единицы), которые могут быть в структуре исследуемого соединения либо не могут. Далее во втором модуле генератор конструирует всевозможные структурные изомеры, удовлетворяющие полученным структурным ограничениям. В последнем модуле происходит ранжирование соединений-кандидатов на основании какой-либо метрики. Обычно для расчета

метрики пытаются моделировать спектры соединений-кандидатов для последующего сравнения моделированных спектров со спектром исследуемого соединения. Такая стратегия впоследствии была реализована во многих экспертных системах, таких как RASTR [5], X-PERT [6, 7], StrEluc [8], SESAMI [9], CHEMICS [10, 11], SpecSolv [12], EXPEC [13, 14] и др.

Исходя из вышеописанной стратегии, получение корректных результатов на стадии интерпретации спектра является ключевым условием в определении структуры соединения при использовании экспертных систем. При проведении структурно-группового анализа требуется 100 %-ная гарантия верного результата, поскольку одна единственная ошибка в предсказании фрагмента приведет к фатальной ошибке, заключающейся в отсутствии корректной структуры.

Проведение структурно-группового анализа можно условно разделить на два направления. Первое направление реализует ту же процедуру библиотечного поиска и ранжирования результатов, как и в первом методе. Отличие заключается в том, что в данном случае выделяются общие структурные фрагменты для первых нескольких соединений в списке поиска (*hit-list*). Так, например, работают программы SpecInfo [15, 16], ХимАрт [17]. Второе направление заключается в обучении классификаторов по базам данных спектров [18]. Определение фрагментов в данном случае происходит уже по предсказательной модели классификатора без непосредственного участия баз данных. Оба направления подразумевают некоторую экстраполяцию, в связи с чем выводы, сделанные о наличии либо отсутствии фрагментов, носят вероятностный характер. Увеличения вероятности определения фрагментов можно добиться, используя данные различных спектроскопических методов [6, 11, 14].

Цель работы заключается в практическом применении метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ) к проведению структурно-группового анализа — определению молекулярных масс, а также некоторых электрофильных фрагментов, содержащихся в структуре соединения.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили с использованием газохроматографического масс-спектрометрического комплекса, в состав которого входили: газовый хроматограф «Кристалл 5000.1», масс-спектрометр квадрупольного типа «Кристалл» с устройством расширенного питания катода, разработанного по предложению авторов в ЗАО СКБ «Хроматэк». Устройство расширенного питания катода позволяет проводить ионизацию вещества как с фиксированной энергией ионизиру-

ющих электронов (от 0 до 10 эВ), так и с возможностью изменения их энергии в процессе анализа (от 0 до 10 эВ) с частотой до 750 Гц без повреждения катода. Условия анализа: капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной слоя неподвижной жидкой фазы — (5 %-фенил)-метилполисилоксан — 0,25 мкм; скорость газа-носителя (гелия) — 1,1 см³/мин; соотношение сброса в испарителе — 1:10; температура в испарителе — 250 °С; температура интерфейса — 255 °С; температура колонки — режим линейного программирования от 40 до 250 °С со скоростью 10 °С/мин с выдержкой 1 мин при начальной температуре и 8 мин при конечной температуре; объем пробы — 1 мкл; осуществляли электронную ионизацию, энергия ионизации: для ОИ — фиксированное значение в диапазоне от 0 до 10 эВ в зависимости от группы исследуемых соединений; для ПИ — 70 эВ.

Обсуждение результатов

Известно, что наличие в масс-спектре пика молекулярного иона значительно упрощает процесс идентификации. В работе [19] было показано, что только около 26 % соединений обладают интенсивным пиком M^{+} (более 50 % от интенсивности основного пика). Для остальных соединений интенсивность пика молекулярного иона не превышает 1 или 5 % от максимального в масс-спектре пика (у 24 или 37 % соединений соответственно).

Для установления и подтверждения молекулярной массы исследуемых соединений специалисты-аналитики используют различные методы. Одним из наиболее распространенных является применение химической ионизации с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов [20]. Применение данного метода требует наличия дополнительного оборудования, поиска эффективных веществ-инициаторов и нахождения оптимальных условий проведения анализа.

Несомненно, что появление новых современных масс-спектрометров (танDEMных, высокого разрешения [21]) существенно расширяет возможности масс-спектрометрии, в том числе и для установления молекулярной массы соединения, но в то же время требует значительных финансовых затрат.

Авторы предлагают определять молекулярную массу аналитов методом МС ОИ РЗЭ с помощью серийного одностадийного квадрупольного масс-спектрометра, переоборудованного для работы указанным методом [22].

В соответствии с правилом образования отрицательных ионов, сформулированным В. И. Хвостенко — автором теории отрицательных ионов

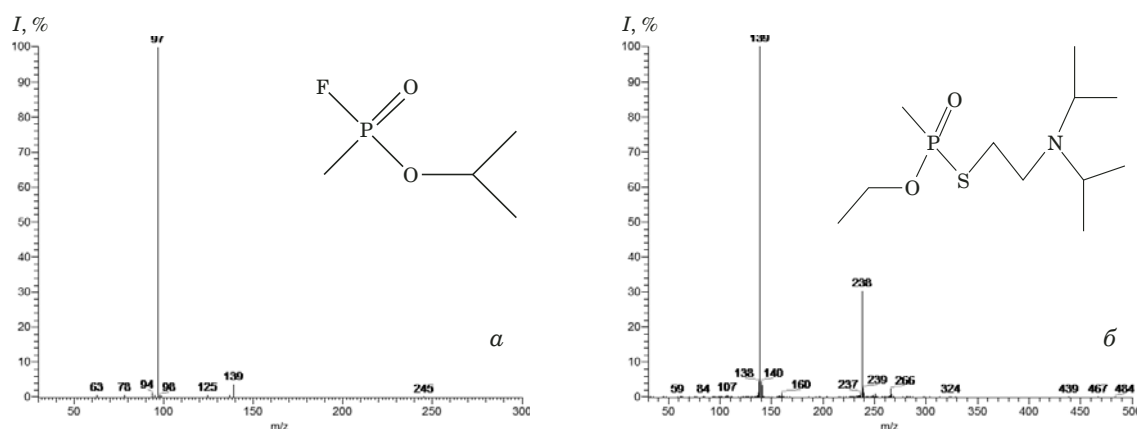


Рис. 1. Масс-спектры отрицательных ионов О-изопропилметилфторфосфоната (а) и О-этил, S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната (б) при энергии ионизирующих электронов ~4 эВ [26]

Fig. 1. Negative ion mass spectra of O-isopropyl methyl fluorophosphonate (a) and O-ethyl S-2-(N,N-diisopropylamino)ethyl methyl thiophosphonate (b) at an ionizing electron energy of ~4 eV [26]

резонансного захвата электронов, если в масс-спектре положительных ионов отсутствует пик молекулярного иона, то в масс-спектре отрицательных ионов будет зарегистрирован пик отрицательного молекулярного или депротонированного молекулярного иона, и наоборот [23, 24].

Выполнение данного правила можно показать на группе высокотоксичных фосфорсодержащих органических соединений. Известно, что масс-спектры положительных ионов данных соединений не содержат пик молекулярного иона [25]. В то же время в масс-спектрах отрицательных ионов практически у всех исследованных нами соединений данного класса присутствует пик, принадлежащий депротонированной молекуле. На рис. 1 представлены масс-спектры отрицательных ионов О-изопропилметилфторфосфоната (зарин) и О-этил, S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната (вещество типа VX) [26].

В масс-спектрах, представленных на рис. 1, присутствуют пики, принадлежащие депротонированной молекуле с m/z 139 и 266 Да соответственно, с интенсивностями до 8 % от максимальной.

Анализ зарегистрированной авторами базы данных масс-спектров отрицательных ионов соединений различных классов [26] позволяет говорить о том, что масс-спектры ОИ более половины соединений содержат пик, являющийся молекулярным или принадлежащий депротонированной молекуле, с различной интенсивностью. А в случае его отсутствия в масс-спектре положительных ионов зарегистрирован интенсивный пик молекулярного иона, т.е. можно говорить о получении взаимодополняющей информации о структуре соединений двумя методами: масс-спектрометрии электронной ионизации по-

ложительных (МС ЭИ ПИ) и отрицательных ионов (МС ОИ РЗЭ).

Известно, что при образовании отрицательных ионов большое влияние на регистрируемый масс-спектр оказывает энергия ионизирующих электронов. Для устранения этого недостатка было создано устройство расширенного питания катода (УРПК). При проведении анализа с его помощью возможно многократное программируемое изменение энергии ионизирующих электронов в диапазоне от 0 до 10 эВ, т.е. в процессе эксперимента выявляются все резонансные области исследуемого вещества и появляется возможность получать более полный по качественному составу масс-спектр.

На рис. 2 представлены масс-спектры отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата, полученные при разной энергии ионизирующих электронов (в диапазоне от 0 до 10 эВ). Для данного соединения установлено, что при энергии ионизирующих электронов ~4 эВ происходит наиболее интенсивное ионообразование и аналитический сигнал максимален (см. рис. 2, а). Однако при ионизации электронами с энергиями, близкими к нулю, изменяется соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре отрицательных ионов. Максимальную интенсивность в масс-спектре приобретает пик, принадлежащий молекулярному иону с m/z 176 Да (см. рис. 2, б).

Таким образом, изменяя энергию ионизации в процессе эксперимента с помощью УРПК и изменяя тем самым относительные интенсивности пиков ионов в масс-спектре, можно получать необходимую информацию о молекулярной массе соединения при проведении анализа методом МС ОИ РЗЭ.

Вторым направлением исследований настоящей работы было установление возможности определения некоторых функциональных групп

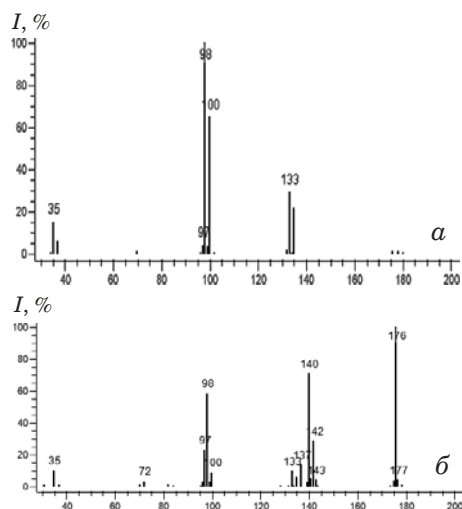


Рис. 2. Масс-спектры отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата при энергии ионизирующих электронов ~ 4 эВ (а) и близкой к 0 (б) [26]

Fig. 2. Negative ion mass spectra of O-propyldichlorophosphate at an ionizing electron energy of ~ 4 eV (a) and close to 0 eV (b) [26]

методом МС ОИ РЗЭ. Установление функциональных групп органических соединений по данным масс-спектров положительных ионов — не всегда простая задача. При внедрении метода МС ОИ ее можно решать несколько иначе.

В соответствии с правилами образования ОИ [23, 24] в масс-спектре наибольшей интенсивностью характеризуются пики частиц (фрагментов, ионов), для которых сродство к электрону имеет положительное значение, например, функциональные группы CF_3 , NO_2 , CN и др., являющиеся структурными фрагментами целых классов органических веществ. Поэтому применение метода масс-спектрометрии отрицательных ионов при идентификации таких классов соединений является необходимым, так как позволяет получить новую (или дополнительную) информацию об их структуре.

Мы провели эксперименты, доказывающие, что в масс-спектрах отрицательных ионов практически всегда должны быть зарегистрированы пики ионов, отвечающих фрагментам с положительным значением энергии сродства к электрону различных электрофильных групп. В масс-спектрах положительных ионов (МС ПИ) подобные пики редко можно наблюдать, поскольку в процессе фрагментации соответствующие ионы, как правило, элиминируются в виде нейтральных осколков. К таким группам и ионам можно отнести NO_2^- , CN^- , CF_3^- и др.

Так, на примере 1-фтор-2,4-динитробензола (рис. 3) было установлено, что пики ионов, соответствующие электрофильным группам, например NO_2 , в масс-спектрах отрицательных ионов имеют большую относительную интенсивность,

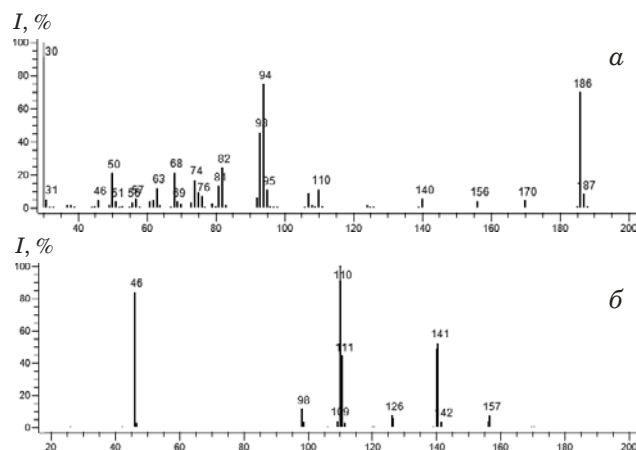


Рис. 3. Масс-спектры положительных (а) и отрицательных (б) ионов 1-фтор-2,4-динитробензола, полученные при энергии ионизирующих электронов 70 и 3 эВ соответственно

Fig. 3. Mass spectra of positive (a) and negative (b) ions of 1-fluorine-2,4-dinitrobenzene obtained at the ionizing electron energy of 70 and 3 eV, respectively

чем в МС ПИ. Аналогичные данные были получены при изучении 1-фтор-4-нитробензола и 4-нитрохлорбензола.

В работе [27] приведены данные об основных осколочных ионах, регистрируемых в МС ПИ, а также о наиболее часто элиминируемых частицах. Эти данные свидетельствуют о том, что иону с массой 46 Да могут соответствовать структуры $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_2S и NO_2 , и только NO_2 -группа в соответствии с данными [24, 28 – 30] имеет положительную энергию сродства к электрону и может быть зарегистрирована в МС ОИ. Таким образом, пик, принадлежащий иону с массой 46 Да (см. рис. 3), можно уверенно отнести к нитрогруппе.

На следующем примере показано, что используя метод МС ОИ РЗЭ, можно получить дополнительную информацию о структуре соединения.

На рис. 4 разными цветами показаны ионы, образуемые молекулой О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната.

На рис. 5 представлены масс-спектр и структуры основных фрагментных положительных ионов О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната. В масс-спектре присутствует всего четыре пика: пик с m/z 386 Да и интенсивностью $\sim 30\%$ от максимальной принадлежит молекулярному иону; максимальной интенсивностью обладает пик иона с $m/z = 155$ Да, образованного разрывом связи сера – кислород с сохранением заряда на серосодержащем фрагменте; пики ионов с m/z 91 и 65 Да являются характерными для органических соединений, имеющих в своей структуре ароматическое кольцо.

По масс-спектру положительных ионов (см. рис. 5) можно сделать следующие предположения:

молекулярная масса вещества составляет 386 Да (максимальный зарегистрированный пик в МС ПИ);

соединение имеет в своей структуре бензил-ион C_7H_7 (характерные ионы с m/z 91,65 Да);

у иона с m/z 155 Да имеются изотопные пики +2 Да с интенсивностью ~9 % от интенсивности пика самого иона (такие характерные изотопные пики возможны при наличии в структуре соединения гетероатомов в следующих сочетаниях: атом серы и два атома кислорода, два атома серы, два атома кремния, атом кремния и атом серы);

разница масс фрагментных ионов с m/z 155 и 91 Да составляет 64 Да, что позволяет предполагать наличие в ионе с m/z = 155 или двух атомов серы, или атома серы с двумя атомами кислорода, исключая атомы кремния;

у иона с m/z 386 Да имеется изотопный пик +1 Да с интенсивностью более 13 % от пика «родительского» иона, что свидетельствует о наличии в структуре соединения минимум 12 и максимум 14 атомов углерода.

Масс-спектр отрицательных ионов (рис. 6) данного соединения содержит четыре интенсивных пика с m/z 295, 231, 171, 154 Да. Пика предположительного молекулярного иона с m/z 386 Да не зарегистрировано. В МС ОИ также зарегистрированы пики ионов с m/z 231, 211, 191, 171 Да, образованных последовательным элиминированием молекул фтороводорода от иона ПИ (см. рис. 6). По количеству значимых пиков МС ОИ существенно превосходит МС ПИ.

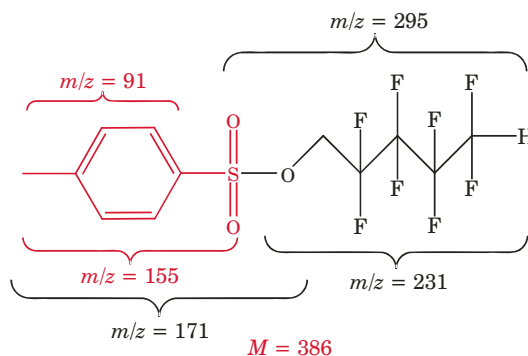


Рис. 4. Образующиеся положительные (красные) и отрицательные (черные) ионы О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната

Fig. 4. Positive (red) and negative (black) ions of O-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl-4-methylbenzenesulfonate

По масс-спектру отрицательных ионов можно сделать следующие предположения:

максимальный пик принадлежит иону с m/z 295 Да, что на 91 ед. меньше, чем масса предполагаемого молекулярного иона (386 Да): можно предположить, что ион с массой 295 Да образован отщеплением группы C_7H_7 от молекулярного иона;

подтверждением молекулярной массы в 386 Да является то, что это сумма масс двух ионов — 231 Да (ОИ) и 155 Да (ПИ);

разница масс ионов с m/z 295 и 231 Да составляет 64 Да, что подтверждает наличие в структуре соединения или двух атомов серы, или атома серы и двух атомов кислорода;

соединение имеет в своей структуре как минимум три атома фтора и три атома водорода, не

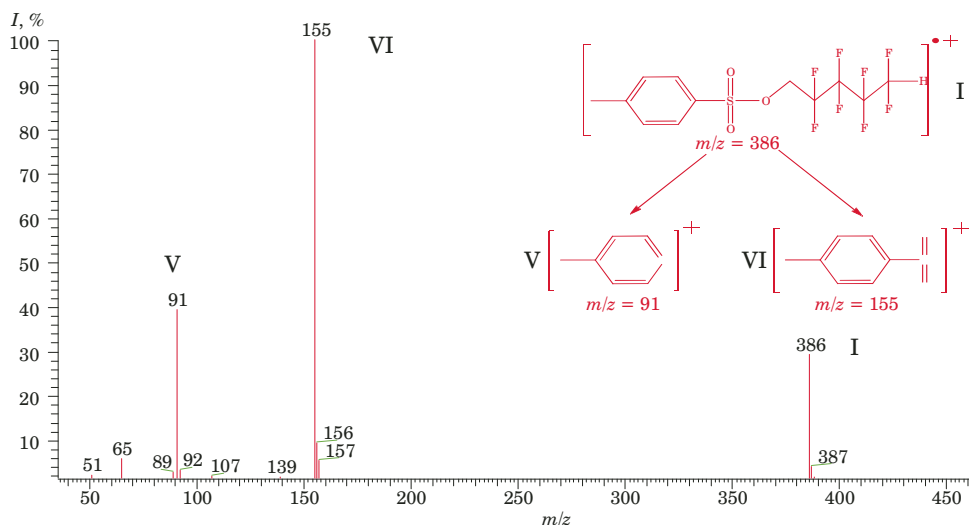


Рис. 5. Масс-спектр и схема фрагментации положительных ионов О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната

Fig. 5. Mass spectrum and fragmentation diagram of positive ions for O-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl-4-methylbenzenesulfonate

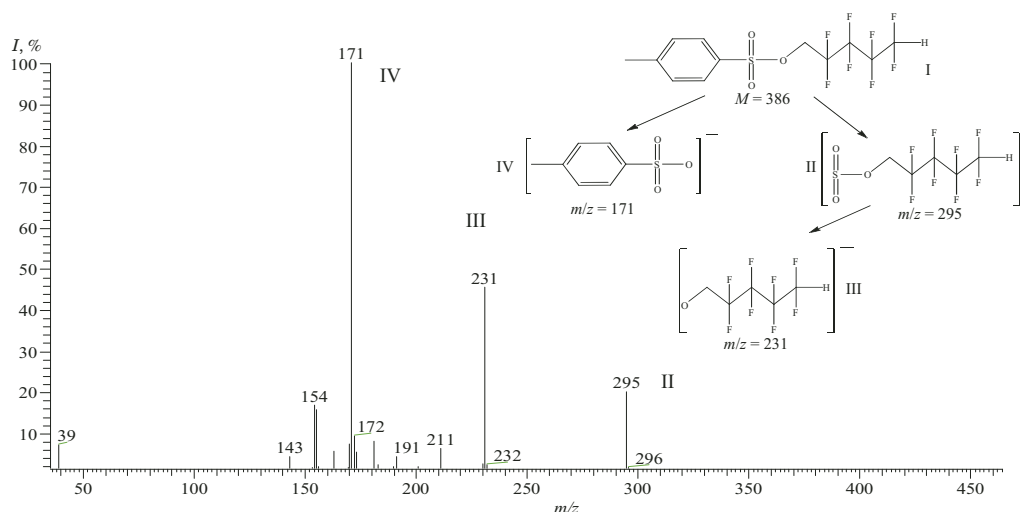


Рис. 6. Масс-спектр и предполагаемая схема фрагментации отрицательных ионов О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната

Fig. 6. Mass spectrum and proposed fragmentation diagram of negative ions O-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl-4-methylbenzenesulfonate

принадлежащие бензил-иону (разница в 20 Да между массами ионов 231, 211, 191, 171 Да).

Таким образом, совместное использование данных двух методов — МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ — позволяет получать взаимодополняющую аналитическую информацию о структуре соединений.

Выводы

Показано, что применение метода МС ОИ РЗЭ позволяет получить дополнительную информацию о структуре соединений, такую как: молекулярная масса, наличие электрофильных групп. Эти данные можно использовать в дополнение к результатам МС ЭИ ПИ. Учитывая, что реализация обоих методов происходит на одном приборе, данное сочетание аналитических методов имеет преимущество перед другими вариантами получения исходной информации при проведении структурно-группового анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen W. L.** Chemoinformatics: Past, Present, and Future / *J. Chem. Inf. Model.* 2006. Vol. 46. P. 2230 – 2255.
2. NIST/EPA/NIH, National Institute of Standards and Technology (NIST), U. S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, USA. NIST Mass Spectral Library'11 Version, 2011.
3. MDL Information Systems. CrossFire Commander Server, version 6.0, 2003.
4. **Lindsay R., Buchanan B., Feigenbaum E., Lederberg J.** Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry: The DENDRAL Project. NY: McGraw-Hill, 1980.
5. **Elyashberg M., Serov V., Martirosyan E., et al.** An expert system for molecular structure elucidation based on spectral data / *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1991. Vol. 230. P. 191 – 203.
6. **Elyashberg M., Karasev Y., Martirosian E., et al.** Expert systems as a tool for the molecular structure elucidation by spectral methods. Strategies of solution to the problems / *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 348. P. 443 – 463.
7. **Elyashberg M., Martirosian E., Karasev Y., et al.** X-PERT: A user friendly expert system for molecular structure elucidation by spectral methods / *Anal. Chim. Acta.* 1997. Vol. 337. P. 265 – 286.
8. **Elyashberg M., Blinov K., and Martirosian E.** A new approach to computer-aided molecular structure elucidation: The expert system Structure Elucidator / *Lab. Autom. Inf. Man.* 1999. N 34. P. 15 – 30.
9. **Christie B., Munk M.** The role of two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy in computer-enhanced structure elucidation / *J. Am. Chem. Soc.* 1991. Vol. 113. P. 3750 – 3757.
10. **Funatsu K., Miyabayashi N., Sasaki S.** Further development of structure generation in the automated structure elucidation system CHEMICS / *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998. Vol. 28. P. 18 – 28.
11. **Funatsu K., Sasaki S.** Recent advances in the automated structure elucidation system, CHEMICS. Utilization of two-dimensional NMR spectral information and development of peripheral functions for examination of candidates / *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996. Vol. 36. P. 190 – 204.
12. **Will M., Fachinger W., Richert J.** Fully automated structure elucidation — a spectroscopist's dream comes true / *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996. Vol. 36. P. 221 – 227.
13. **Luinge H. J.** EXSPEC: A Knowledge-Based System for Structure Analysis of Organic Molecules from Combined Spectral Data. PhD thesis, Universiteit Utrecht, 1989.
14. **Luinge H. J., Maas J.** Artificial intelligence for the interpretation of combined spectral data. Design and development of a spectrum interpreter / *Anal. Chim. Acta.* 1989. Vol. 223. P. 135 – 147.
15. **Lebedev K., Cabrol-Bass D.** New computer aided methods for revealing structural features of unknown compounds using low resolution mass spectra / *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1998. Vol. 38. P. 410 – 419.
16. **Neudert R., Penk M.** Enhanced structure elucidation / *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1996. Vol. 36. P. 244 – 248.
17. **Дерендяев Б. Г., Строков И. И., Лебедев К. С.** Информационно-логическая система ХимАрт: от масс-спектра к строению органического соединения / *Аналитика и контроль.* 2005. Т. 9. № 1. С. 3 – 16.
18. **Werther W., Lohninger H., Stancil F., and Varmuza K.** Classification of mass spectra: A comparison of yes/no classification methods for the recognition of simple structural properties. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 1994. Vol. 22. N 1. P. 63 – 76.

19. Самохин А. С., Ревельский И. А. Интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектрах электронной ионизации / Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 1. С. 58 – 60.
20. Kireev A. F., Rybal'chenko I. V., Savchuk V. I., Suvorkin V. N. Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 6. P. 529 – 536.
21. Родин И. А., Браун А. В., Ставрианиди А. Н. и др. Обнаружение маркеров нервно-паралитических отравляющих веществ методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии-танDEMной масс-спектрометрии / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 254 – 259.
22. Терентьев А. Г., Хатымов Р. В., Иванова М. В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе / Изв. Уфимского научного центра РАН. 2014. № 3. С. 86.
23. Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. — М.: Наука, 1981. С. 163.
24. Мазунов В. А., Щукин П. В., Хатымов Р. В., Муфтахов М. В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов: учебный обзор / Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11 – 32.
25. Лебедев А. Т., Лебедев К. С., Мясоедов Б. Ф. и др. Масс-спектрометрическая идентификация высокотоксичных алкилфторфосфонатов / Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 4. С. 277 – 283.
26. База данных масс-спектров отрицательных ионов токсичных химикатов (varhzb). Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2015621486 от 24 сентября 2015 г.
27. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Бино, 2015. — 493 с.
28. Гурвич Л. В. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизаций и сродство к электрону. Академия наук СССР. — М.: Изд. Наука, 1974. С. 290 – 341.
29. Кикоин И. К. и др. Таблицы физических величин. Справочник под ред. акад. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. С. 421 – 423.
30. Григорьев И. С. и др. Физические величины. Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 421 – 422.
31. Funatsu K., Sasaki S. Recent advances in the automated structure elucidation system, CHEMICS. Utilization of two-dimensional NMR spectral information and development of peripheral functions for examination of candidates / J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996. Vol. 36. P. 190 – 204.
32. Will M., Fachinger W., Richert J. Fully automated structure elucidation — a spectroscopist's dream comes true / J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996. Vol. 36. P. 221 – 227.
33. Luinge H. J. EXSPEC: A Knowledge-Based System for Structure Analysis of Organic Molecules from Combined Spectral Data. PhD thesis, Universiteit Utrecht, 1989.
34. Luinge H. J., Maas J. Artificial intelligence for the interpretation of combined spectral data. Design and development of a spectrum interpreter / Anal. Chim. Acta. 1989. Vol. 223. P. 135 – 147.
35. Lebedev K., Cabrol-Bass D. New computer aided methods for revealing structural features of unknown compounds using low resolution mass spectra / J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1998. Vol. 38. P. 410 – 419.
36. Neudert R., Penk M. Enhanced structure elucidation / J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996. Vol. 36. P. 244 – 248.
37. Derendayev B. G., Stokov I. I., Lebedev K. S. Search and retrieval system ChemART. Obtaining a structural formula from a mass spectrum / Analitika i kontrol'. 2005. Vol. 9. N 1. P. 3 – 16 [in Russian].
38. Werther W., Lohninger H., Stancil F., and Varmuza K. Classification of mass spectra: A comparison of yes/no classification methods for the recognition of simple structural properties. Chemom. Intell. Lab. Syst. 1994. Vol. 22. N 1. P. 63 – 76.
39. Samokhin A. S., Revelsky I. A. Intensity of molecular ion peak in electron ionization mass spectra / Mass-spektrometriya. 2012. Vol. 9. N 1. P. 58 – 60 [in Russian].
40. Kireev A. F., Rybal'chenko I. V., Savchuk V. I., Suvorkin V. N. Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 6. P. 529 – 536.
41. Rodin I. A., Braun A. V., Stavrianidi A. N., et al. Detection of biomarkers of nerve agents by liquid chromatography tandem mass spectrometry / Analitika i kontrol'. 2012. Vol. 16. N 3. P. 254 – 259.
42. Terentyev A. G., Khatymov R. V., Ivanova M. V. Application of negative ion mass spectrometry in the gc-ms apparatus for analytical purposes / Izv. Ufinskogo nauchnogo Centra RAN. 2014. N 3. P. 86 [in Russian].
43. Khvostenko V. I. Mass-spectrometry of the Negative Ions in Organic Chemistry. — Moscow: Nauka, 1981. P. 163 [in Russian].
44. Mazunov V. A., Schukin P. V., Khatymov R. V., Muftakhov M. V. Negative ion mass spectrometry in the resonant electron capture mode (tutorial review) / Mass-spektrometriya. 2006. Vol. 3. N 1. P. 11 – 32 [in Russian].
45. Lebedev A. T., Lebedev K. S., Myasoedov B. F., et al. Identification of highly toxic alkyl fluorophosphonates by mass spectrometry / Mass-spektrometriya. 2006. Vol. 3. N 4. P. 277 – 283 [in Russian].
46. Database of mass spectra of negative ions of toxic chemicals (varhzb). Certificate of registration of database N 2015621486 from Sept 24, 2015.
47. Lebedev A. T., Mass Spectrometry in Organic Chemistry. — Moscow: Binom, 2015. — 493 p. [in Russian].
48. Gurvich L. W. et al. The energy of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity. Akademiya nauk SSSR. — Moscow: Nauka, 1974. P. 290 – 341 [in Russian].
49. Kikoin I. K. et al. Tables of physical quantities: a handbook. I. K. Kikoin (Ed.). — Moscow: Atomizdat, 1976. P. 421 – 423 [in Russian].
50. Grigoriev I. S. et al. Physical magnitudes: a handbook. — Moscow: Énergoatomizdat, 1991. P. 421 – 422 [in Russian].

REFERENCES

1. Chen W. L. Chemoinformatics: Past, Present, and Future / J. Chem. Inf. Model. 2006. Vol. 46. P. 2230 – 2255.
2. NIST/EPA/NIH, National Institute of Standards and Technology (NIST), U. S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, USA. NIST Mass Spectral Library'11 Version, 2011.
3. MDL Information Systems. CrossFire Commander Server, version 6.0, 2003.
4. Lindsay R., Buchanan B., Feigenbaum E., Lederberg J. Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry: The DENDRAL Project. NY: McGraw-Hill, 1980.
5. Elyashberg M., Serov V., Martirosyan E., et al. An expert system for molecular structure elucidation based on spectral data / J. Mol. Struct. (Theochem). 1991. Vol. 230. P. 191 – 203.
6. Elyashberg M., Karasev Y., Martirosian E., et al. Expert systems as a tool for the molecular structure elucidation by spectral methods. Strategies of solution to the problems / Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 348. P. 443 – 463.
7. Elyashberg M., Martirosian E., Karasev Y., et al. X-PERT: A user friendly expert system for molecular structure elucidation by spectral methods / Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 337. P. 265 – 286.
8. Elyashberg M., Blinov K., and Martirosian E. A new approach to computer-aided molecular structure elucidation: The expert system Structure Elucidator / Lab. Autom. Inf. Man. 1999. N 34. P. 15 – 30.
9. Christie B., Munk M. The role of two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy in computer-enhanced structure elucidation / J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 3750 – 3757.
10. Funatsu K., Miyabayashi N., Sasaki S. Further development of structure generation in the automated structure eluci-

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28>

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ Bi (V) И НЕОБЫЧНЫХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В BaBiO₃ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ СИСТЕМЫ K – Ba – Bi – O

© Николай Васильевич Барковский

Институт физики твердого тела РАН, Россия, 142432, г. Черноголовка Московской области, ул. Академика Осипьяна, 2; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 9 апреля 2019 г.
Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Обнаружено принципиально разное поведение оксидов — BaBiO₃ и сверхпроводящих K_nBa_mBi_{m+n}O_y ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 3, 4, 5$) — и пероксида BaO₂ в реакциях гидролиза и кислотного растворения. С помощью химических тестов и потенциометрии пероксид-ионы не обнаружены в BaBiO₃ и K_nBa_mBi_{m+n}O_y, а также в продуктах, полученных при обработке оксидов водой, щелочью и кислотами, что с высокой вероятностью свидетельствует об отсутствии необычных валентных форм (НВФ) кислорода в виде пероксид- и супероксид-ионов в структуре исследованных оксидов. Методом потенциометрического титрования показано отсутствие в сверхпроводящих оксидах K_nBa_mBi_{m+n}O_y как НВФ кислорода, так и висмута в степени окисления $< +3$. Найден ряд реагентов — соли Mn (II), Cr (III), Cu (II), Ce (III), основание Арнольда, метиловый красный, хромазурол S, арсеназо III, индигокармин и торон, позволяющих идентифицировать Bi (V) в BaBiO₃ и K_nBa_mBi_{m+n}O_y. Экспериментально наблюдаемое поведение оксидов в химических реакциях по отношению к реагентам-восстановителям обусловлено наличием в их структуре Bi (V), являющегося более сильным окислителем, чем пероксидный диоксиген.

Ключевые слова: оксид BaBiO₃; валентное состояние; необычные валентные формы кислорода.

METHODS FOR IDENTIFICATION OF Bi (V) AND UNUSUAL OXYGEN VALENCE STATES IN BaBiO₃ AND SUPERCONDUCTING OXIDES OF K – Ba – Bi – O SYSTEM

© Nikolay V. Barkovskii

Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, 2 Akademika Osipyana st., Chernogolovka, Moscow oblast', 142432, Russia; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Received February 20, 2019. Revised April 9, 2019. Accepted June 26, 2019.

A radically different behavior of oxides — BaBiO₃ and superconducting K_nBa_mBi_{m+n}O_y ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 3, 4, 5$) — and BaO₂ peroxide is observed in reactions of hydrolysis and acid dissolution. Chemical tests and potentiometric analysis did not reveal peroxide-ions present in BaBiO₃ and K_nBa_mBi_{m+n}O_y, as well as in the products obtained by oxide treatment with water, alkali and acids. Most probably this indicates to the absence of unusual valence states (UVS) of oxygen in the form of peroxide- and superoxide-ions in the structure of oxides under study. Data of potentiometric titration (PT) also proved the absence of oxygen UVS and bismuth in the oxidation state of $< +3$ in superconducting K_nBa_mBi_{m+n}O_y oxides. A number of agents (Mn (II), Cr (III), Cu (II), Ce (III) salts, Arnold's base, methyl red, chromazurol S, arsenazo III, indigo carmine, and thoron) are revealed which provide Bi (V) detection in BaBiO₃ and K_nBa_mBi_{m+n}O_y. An experimentally observed behavior of the oxides in chemical reactions regarding agents-reductants is attributed to Bi (V) present in their structure which is much stronger oxidizer compared to peroxide dioxygen.

Keywords: BaBiO₃ oxide; valence state; unusual valence states of oxygen.

Введение

BaBiO₃ [1] представляет собой уникальный объект для физических исследований. Этот оксид кристаллизуется в удвоенной ячейке перовскита (Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆) [2], в котором катионы висмута в двух валентных состояниях (BC) — Bi³⁺ и Bi⁵⁺ —

упорядочены. Оксид BaBiO₃ обладает свойствами полупроводника *p*-типа [3] с оптической шириной запрещенной зоны 2,05 эВ [4] и проявляет сегнетоэлектрические свойства (температура Кюри ~320 °C) [5]. BaBiO₃ — первый оксидный трехмерный топологический изолятор [4]. При

облучении ультрафиолетом или видимым светом BaBiO_3 фотокаталитически разлагает органические вещества [6 – 9]. Этот оксид характеризуется самой узкой шириной запрещенной зоны среди висмутсодержащих оксидных фотокатализаторов. Примечательно, что фотокаталитическое разложение органических веществ, в частности красителей, происходит до углекислого газа и аммиака [9] и не сопровождается образованием токсичных органических веществ, загрязняющих атмосферу, что важно для экологической безопасности. Под действием света BaBiO_3 разлагает воду с образованием водорода [9], что может быть применено в водородной технологии. Недавно обнаружены люминесцентные свойства BaBiO_3 [9, 10].

Благодаря окислительным свойствам BaBiO_3 селективно катализирует окислительное дегидрирование пропена, а также реакцию окисления метана [11]. Окислительные свойства BaBiO_3 могут быть обусловлены как висмутом в максимальной степени окисления (СО) (+5), так и необычными валентными формами (НВФ) кислорода, отличными от O^{2-} , такими как O_4^- , O_3^- , O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^0 .

Замещением бария в BaBiO_3 калием получен сверхпроводящий при $0,37 < x < 0,67$ твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [12]. Позже было показано [13], что сверхпроводящими свойствами с критической температурой $T_c = 4,2 - 35 \text{ K}$ обладают катионно-упорядоченные фазы, состав которых отвечает гомологическому ряду $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, производному от $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($m = 1, 2, \dots$; $n = 0, 1, 2, \dots$) [14].

ВС атомов в оксидах определяет их структуру и, как следствие, физические и окислительно-восстановительные (ОВ) свойства. Исследования ВС висмута в оксидах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ выполнены физическими методами — рентгеновской (РД) и нейтронной дифракции (ДН) [2], электронной [15 – 20] (ЭС) и колебательной спектроскопии [21, 22], рентгеновского поглощения [23 – 26], электронного парамагнитного (ЭПР) [27 – 29] и ядерного квадрупольного резонанса [30]. Анализ полученных данных показывает неполную согласованность результатов этих исследований и выводов, сделанных на их основе. Согласно имеющимся литературным данным в оксидах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ существуют: а) Bi (III) [15] и несколько разновидностей НВФ кислорода [16]; б) два состояния — Bi (III) и Bi (V) [2, 17]; в) Bi (IV) [20]; г) три состояния — Bi (III), Bi (IV) и Bi (V) [18]; д) Bi с валентностью меньше III [19].

Дифракционными методами (РД и ДН) анализа [2] в BaBiO_3 установлено наличие двух типов связи $\text{Bi} - \text{O}$ различной длины, что является структурным доказательством присутствия вис-

мута в «разновалентном» состоянии. Более длинная связь соответствует октаэдру Bi^{3+}O_6 , а более короткая — Bi^{5+}O_6 . Вместе с тем разница в расстояниях существенно снижается в образцах, полученных в присутствии платины [31], что не нашло объяснения в литературе. В структуре BaBiO_3 не обнаружены связи $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ba}$ и Bi), обусловленные кислородом в необычных ВС, т.е. такие, как $\text{Ba}^{2+}-\text{O}_2^{2-}$ и $\text{Ba}^{2+}-\text{O}_2^-$ или $\text{Bi}^{3+}-\text{O}_2^{2-}$ и $\text{Bi}^{3+}-\text{O}_2^-$. Следовательно, исходя из дифракционных исследований ВС кислорода в BaBiO_3 соответствует нормальному (II), как и в обычных оксидах.

Дифракционными методами в структуре сверхпроводящего ($T_c = 30,5 \text{ K}$) кристалла $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при $x = 0,40$ в отличие от BaBiO_3 обнаружено, что длина всех связей $\text{Bi}-\text{O}$ составляет $2,144 \text{ \AA}$ [12]. Однако из спектра, полученного методом протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра (EXAFS) сверхпроводящего ($T_c = 31 \text{ K}$) высококачественного кристалла $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$, выращенного электрохимическим методом, рассчитаны [32] две длины связи $\text{Bi}-\text{O}$, составившие $2,20$ и $2,08 \text{ \AA}$. Таким образом, факт обнаружения двух различающихся длин связи $\text{Bi}-\text{O}$ в структуре оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ставит их в один ряд с BaBiO_3 . Наличие в последнем связей $\text{Bi}-\text{O}$ двух типов обусловлено неэквивалентностью позиций висмута в связи с диспропорционированием Bi (IV) на Bi (III) и Bi (V) [2]. Однако полученные из спектров EXAFS значения длин связей $\text{Bi}-\text{O}$ могут быть усредненными для нескольких фаз, присутствующих в кристалле брутто-состава $\text{Ba}_{0,6}\text{OK}_{0,4}\text{BiO}_3$, со сверхпроводящими переходами в интервале $T_c = 25 - 31 \text{ K}$.

Наблюдаемая аналогия структуры края линии $\text{Bi } L_{\text{III}}$ в спектрах EXAFS оксидов BaBiO_3 и $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ [23] указывает на подобие окружения висмута в этих структурах, а значит ВС висмута в них должно быть также одинаковым.

Анализ литературных данных, полученных по исследованию ВС висмута и кислорода в оксидах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ методом электронной спектроскопии (рентгеновской (РЭС) и ультрафиолетовой (УФС)) [15 – 20] показывает, что на основе формального сопоставления значений энергий связи $E_{\text{св}} \text{ Bi}(4f)$ и $\text{O}(1s)$ и СО, соответственно, висмута и кислорода не представляется возможным сделать однозначный вывод. Тенденция к снижению значений $E_{\text{св}} \text{ Bi}(4f)$ в электронных спектрах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в сравнении с Bi_2O_3 и типично ионными галогенидами Bi (III) обусловлена в первую очередь высокой степенью ковалентности связи $\text{Bi}-\text{O}$. Линии $\text{O}(1s)$ в электронных спектрах BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ искажаются наложением линий близких по энергии связи примесных кислородсодержащих веществ, что не позволяет получить достоверную информа-

цию о ВС кислорода в оксидах. Вероятно, по причине ковалентного характера связи Bi–O экспериментально определенные значения $E_{\text{св}}$ для оксидов BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ оказываются заниженными по сравнению с эталоном висмута (III) — Bi_2O_3 , что позволило сделать вывод [19] о существовании в этих оксидах висмута с валентностью <III. Оксид Bi_2O_3 , претерпевающий при нагревании несколько фазовых превращений [33], которые объясняют [34] его нестехиометричностью, по всей вероятности, способен к окислению ($\text{Bi}_2\text{O}_{3+\delta}$) при предварительной подготовке образцов и к восстановлению ($\text{Bi}_2\text{O}_{3-\delta}$) в процессе регистрации спектра РФС, что приводит к разбросу полученных значений $E_{\text{св}}$ Bi($4f_{7/2}$) в пределах 158,1 [16] – 160,3 эВ [35].

Таким образом, несмотря на достаточно большой срок, прошедший со времени синтеза BaBiO_3 [1] (1963 г.) и обнаружения сверхпроводящих свойств $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [12] (1988 г.), вопрос о ВС висмута и кислорода в этих оксидах однозначно не решен. В настоящей работе показаны возможности методов химического анализа (ХА) для решения этой проблемы.

По аналогии с работами [36 – 38] в настоящей работе модельным веществом, содержащим одну из НВФ кислорода — дипероксид-ионы O_2^{2-} , служил BaO_2 , что оправдано по нескольким причинам. Хорошо известно [39], что в кислой среде BaO_2 образует пероксид водорода. Другие НВФ кислорода, например супероксидный кислород O_2^- и озонид-ионы O_3^- , в результате реакций диспропорционирования образуют O_2^{2-} ($2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 2\text{O}^0$, $2\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 4\text{O}^0$), который в кислых средах дает H_2O_2 : $\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Атомарный кислород может окислить воду до пероксида: $\text{O}^0 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Таким образом, во многих случаях поиск НВФ кислорода сводится к обнаружению H_2O_2 .

Эталонами Bi (V) в настоящей работе служили оксиды Bi_2O_4 [40] и NaBiO_3 [41, 42]. В моноклинной структуре $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_4$ (структурный тип $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$) кристаллографические позиции ионов Bi^{3+} и Bi^{5+} , как и в структуре BaBiO_3 , разделены [40]. Позиции пероксидного кислорода и типичный для них мостиковый кислород –O–O– в структурах Bi_2O_4 и NaBiO_3 отсутствуют, равно как и связи Bi–O аномальной длины, образованные таким кислородом. В спектре рентгеновского поглощения вблизи края (XANES) NaBiO_3 обнаружена [42] особенность, не наблюдаемая в оксидах Bi (III), которая соответствует электронному переходу $6p_{3/2} \rightarrow 6s$ и обусловлена Bi (V), так как $6s$ -уровень свободен только при таком ($\text{Bi}^{5+}[\text{Xe}]6s^06p^0$) ВС висмута.

Цель настоящей работы заключается в поиске системы аналитических тестов для обнаруже-

ния Bi (V) в оксидах BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$, поскольку, как будет показано ниже, отдельные реакции не обладают специфичностью по отношению к Bi (V) и НВФ кислорода за редким исключением (например, реакция O_2^{2-} с ионами переходных металлов с образованием цветных пероксокомплексов [39]). Поиск реакций, позволяющих отличить Bi (V) от НВФ кислорода, актуален в связи с необходимостью исследовать механизм и природу возникновения ВТСП в сложных оксидах.

Экспериментальная часть

Методики получения исходных оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ подробно изложены в работах [36 – 38]. Использовали пероксид BaO_2 (Acros Organics) с содержанием основного вещества 95 % масс. и 35 %-ный раствор H_2O_2 (ГОСТ 177–88), определив в них точное количество пероксидного кислорода перманганатометрическим титрованием [43]. Органические реагенты готовили в соответствии с работой [37]. Реагенты для химических тестов приготовлены аналогично [44]. Методики потенциометрических измерений и потенциометрического титрования (ПТ) подробно изложены в работах [36, 37]. Для выполнения измерений использовали иономер «И-135М.1» с платиновым индикаторным электродом марки «ЭПВ-1» и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения марки «ЭВЛ-1М3.1». Пределы обнаружения Bi (V) определяли аналогично работе [37].

Для эталонных образцов $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$ (ч) и NaBiO_3 (чда), содержащих Bi (V), два метода — йодометрическое (ИТ) и обратное перманганатометрическое титрование [45] — дали согласующиеся значения средней СО висмута $\bar{\text{Bi}}$, составившие 4,09(2) и 5,00(2) соответственно. Максимально окисленный KBiO_3 синтезирован при кипячении NaBiO_3 ($\bar{\text{Bi}} = 5,0$) в ~10 М растворе КОН (хч) в результате реакции обмена:



Картина РД полученного продукта соответствует кубическому пироксиду с параметром $a = 10,031(2)$ Å. По данным ХА $\bar{\text{Bi}} = 4,98$. Эталонами Bi (III) служили Bi_2O_3 (хч) и в отдельных случаях — хлорид BiCl_3 (хч).

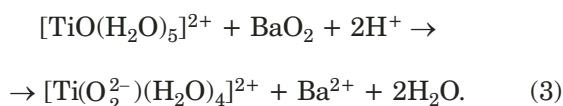
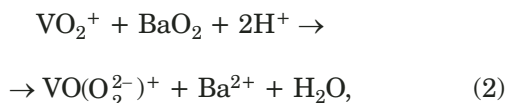
Обсуждение результатов

Пероксокомплексы переходных 3d-металлов. Для обнаружения пероксидного кислорода использовали известные реакции с ионами переходных 3d-металлов (титана, ванадия и хрома), способными образовывать окрашенные пероксокомплексы [39, 46]. Реакции образования цвет-

ных пероксокомплексов Ti (IV), V (V) и Cr (VI) являются специфичными для обнаружения ионов O_2^{2-} .

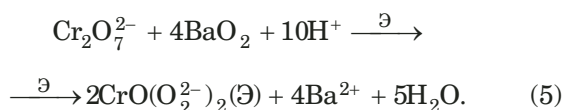
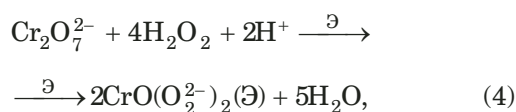
0,1 М раствор NH_4VO_3 готовили с добавлением H_2SO_4 или $HClO_4$ до концентрации ~ 3 моль/л. Использовали ~ 4 мМ раствор $K_2Cr_2O_7$. Сульфат титана (IV) получали длительным кипячением TiO_2 в концентрированной H_2SO_4 на песчаной бане. Все реактивы имели квалификацию хч.

Для поиска пероксидного кислорода оксиды $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ непосредственно обрабатывали растворами солей V (V) и Ti (IV) — в этом случае происходило кислотное вскрытие образцов, поскольку реагенты содержали кислоты. Параллельно аналогичным образом обрабатывали BaO_2 . Красные пероксокомплексы ванадия (V) ($VO(O_2)^+$ или $VO(O_2)(H_2O)_4^+$) и желто-оранжевые — титана (IV) ($[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ti(H_2O)_x(O_2)(OH)^+]$ [39]) образовались только из пероксида:

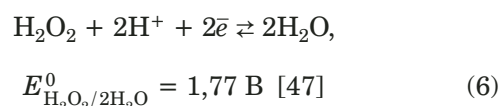


Действие на исследуемые образцы сульфата Ti (IV) в концентрированной H_2SO_4 приводит к образованию сульфатов бария, висмута (III), калия. Собственная интенсивная темно-коричневая ($BaBiO_3$, $Bi_2O_{4,09}$) или светло-коричневая ($NaBiO_3$) окраска оксидов вызывает определенные трудности при проведении реакции, но поскольку пероксидный комплекс $[Ti(O_2^{2-})(H_2O)_4]^{2+}$ хорошо растворим, аналитическим признаком служит окрашивание в желто-оранжевый цвет жидкой фазы после седиментации нерастворившейся части оксида в смеси с сульфатами.

Кислотное вскрытие всех исследуемых образцов в 1 М $HClO_4$ (хч) в присутствии ~ 4 мМ раствора $K_2Cr_2O_7$ под слоем этилацетата (Э) (чда) показало окрашивание органической фазы в синий цвет только в случае пероксидов H_2O_2 и BaO_2 . Это окрашивание обусловлено образованием пероксидного комплекса хрома — оксидпероксохрома (VI) $CrO(O_2)_2$, экстрагируемого Э [46]:



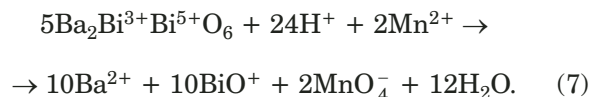
Таким образом, $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, как и эталонные оксиды $Bi_2O_{4,09}$ и $NaBiO_3$, в отличие от BaO_2 не образуют пероксокомплексы Ti (IV), V (V) и Cr (VI). Отсутствие последних с высокой вероятностью свидетельствует о том, что оксиды $BaBiO_3$, $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, $Bi_2O_{4,09}$ и $NaBiO_3$ не содержат в своем составе пероксидный дикислород. Кроме того, в исследуемых условиях (кислая среда) имеющийся в них окислитель не окисляет воду до H_2O_2 , который образовал бы окрашенный пероксокомплекс с солями Ti (IV), V (V) и Cr (VI). По всей вероятности, стандартные ОВ потенциалы для полуреакций с участием окислителя, присутствующего в оксидах, и для редокс-системы



близки по своим значениям, а значит, окисление воды термодинамически не разрешено.

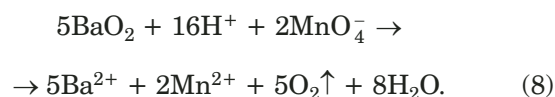
Идентификация Bi (V) и НВФ кислорода с использованием неорганических и органических редокс-систем

Редокс-системы Mn (VII)/Mn (II) и Mn (III)/Mn (II). Известно, что Bi (V) способен окислять в кислой среде Mn (II) до Mn (VII) [45]. Значение стандартного ОВ потенциала пары MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В [47]}$) характеризует перманганат-ион как сильный окислитель. Аналитическим признаком наличия Bi (V) в оксиде служит образование в кислой среде из практически бесцветных ионов Mn^{2+} фиолетовых перманганат-ионов MnO_4^- . Реактивом для обнаружения Bi (V) служил 0,01 М раствор $Mn(CH_3COO)_2$ (чда) в 4 М HNO_3 (хч). Положительные тесты дали оксиды $Bi_2O_{4,09}$, $NaBiO_3$, $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$:



Предел обнаружения составляет 8 мкг Bi (V).

В кислых растворах пероксиды не способны к окислению ионов Mn^{2+} ($E_{O_2/H_2O_2}^0 = 0,682 \text{ В [47]}$): наоборот, пероксиды окисляются перманганат-ионами MnO_4^- до газообразного кислорода:

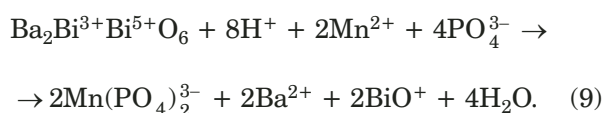


Исходя из того, что СО кислорода в других его НВФ (O_3 , O_2) имеет промежуточное значение между максимальной (+1/2) и минимальной (−2), можно прогнозировать аналогичное поведение

этих форм кислорода по отношению к редокс-системе $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Проявление восстановительных свойств O_3^- и O_2^- должно выражаться в их способности окисляться MnO_4^- -ионами, но не окислять Mn^{2+} . Вместе с тем методом ЭПР показано [48], что растворение KO_2 в 0,01 М растворе KMnO_4 в среде 0,5 М H_2SO_4 не сопровождается восстановлением перманганат-ионов, так как в спектре ЭПР отсутствует сигнал Mn^{2+} . Следовательно, в 0,5 М H_2SO_4 супероксид-ион O_2^- не образует пероксида H_2O_2 и не восстанавливает Mn (VII). О способности ионов O_3^- и O_2^- к окислению Mn^{2+} в кислых средах в литературе не сообщается.

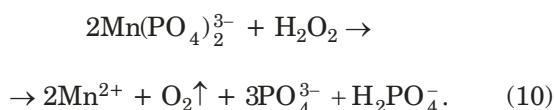
Таким образом, можно заключить, что поведение Bi (V) и НВФ кислорода (по крайней мере, в виде пероксид-ионов O_2^{2-}) по отношению к подкисленному раствору соли Mn (II) принципиально различно: Bi (V) в отличие от O_2^{2-} окисляет Mn (II) до MnO_4^- , что может быть использовано для его идентификации.

Другой реакцией, позволяющей различить Bi (V) и O_2^{2-} , является окисление висмутом соли Mn (II) до Mn (III) при нагревании в среде ортофосфорной кислоты с образованием фиолетового комплекса $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$:



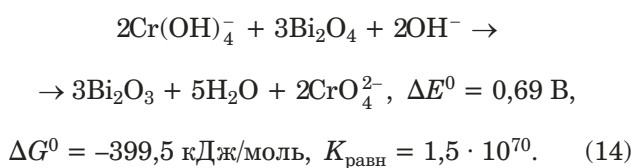
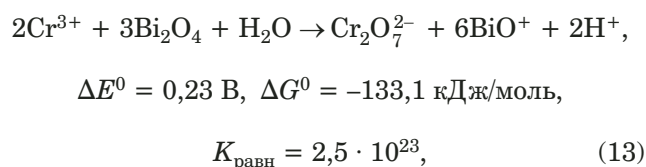
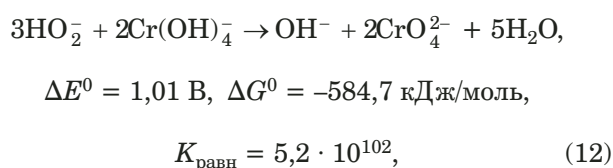
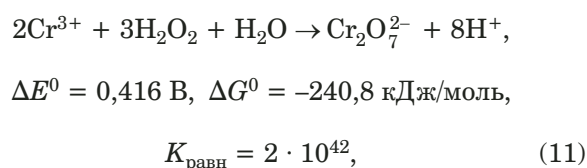
Редокс-система $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, так же как и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, характеризуется высоким значением стандартного ОВ потенциала $E^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$ В [47]. В качестве реагента оптимален смешанный в равных объемах насыщенный раствор ацетата $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и концентрированная H_3PO_4 (хч). Образованию комплекса способствует нагревание раствора. Реакция не обладает высокой чувствительностью, поскольку полного растворения образцов не происходит по причине образования малорастворимых фосфатов.

В случае пероксидов BaO_2 и H_2O_2 фиолетовый комплекс $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ не образуется, напротив, дифосфатомарганец (III) восстанавливается пероксид-ионами до Mn (II):



Редокс-система Cr (VI)/Cr (III). Направление многих ОВ реакций зависит от условий их проведения, в частности, от pH среды. Окисление Cr^{3+} в зависимости от среды имеет свои особенности. В соответствии со значениями стандартных ОВ

потенциалов $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}} = 1,77$ В, $E^0_{\text{Bi}_2\text{O}_4/2\text{BiO}^+} = 1,593$ В и $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,36$ В в кислой среде и $E^0_{\text{HO}_2^-/3\text{OH}^-} = 0,867$ В, $E^0_{\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3} = 0,56$ В и $E^0_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_4^-} = -0,13$ В [47] в щелочной среде в стандартных условиях термодинамически разрешены процессы окисления Cr (III) до Cr (VI) как пероксидами, так и Bi (V) в соответствии с реакциями:

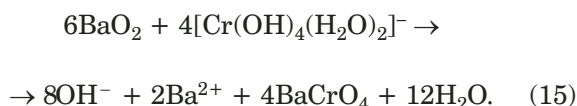


Экспериментально подтверждается, что в щелочной среде пероксиды окисляют Cr (III) до Cr (VI) [49]. Об окислении в аналогичных условиях Cr (III) висмутом (V) в литературе не сообщается.

В кислой среде пероксиды не окисляют Cr (III) до Cr (VI), наоборот, в работе [50] 30 % H_2O_2 использовали для восстановления возможной примеси Cr (VI) в растворе CrCl_3 в среде 0,1 М HClO_4 . Согласно работе [49] Cr^{3+} окисляется NaBiO_3 до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в 2,5 М H_2SO_4 при кипячении. Предстояло выяснить, какой из факторов — наличие высокого содержания Bi (V) в оксиде, концентрации Cr (III) и кислоты в растворе или температура — является определяющим для окисления Cr (III) до Cr (VI). Экспериментально установлено, что при комнатной температуре оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$ и BaBiO_3 не окисляют Cr (III) в области концентраций 0,8 – 25 ммоль/л в среде 0,5 – 1 М HCl . При кипячении 5 – 25 ммоль/л растворов Cr (III) в 1 М HCl в течение 0,5 ч наиболее чувствительной реакцией с дифенилкарбазидом (чда) [51] обнаруживаются ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Дифенилкарбазид использовали в виде 1 %-ного спиртового раствора.

Реагент для окисления в щелочной среде готовили обработкой раствора соли Cr^{3+} избытком щелочи ($[\text{OH}^-] \approx 1$ моль/л) с образованием зеленого гидроксокомплекса $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Обнаружение продукта окисления — Cr (VI) — проводили в кислой среде при добавлении 1 М HClO_4 (хч) по реакции образования синего оксодипероксохрома (VI) $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$.

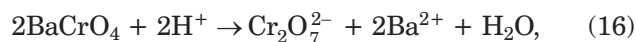
Пероксиды H_2O_2 и BaO_2 при комнатной температуре в щелочной среде окисляют $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ до CrO_4^{2-} :



Хромат-ионы в щелочных растворах в присутствии избытка пероксид-ионов могут образовывать анионный пероксокомплекс хрома (V) $\text{Cr}(\text{O}_2^{2-})_4^{3-}$ красного цвета [39]. Однако по результатам отдельно проведенных экспериментов в области концентраций $[\text{CrO}_4^{2-}] = 3 - 11$ ммоль/л,

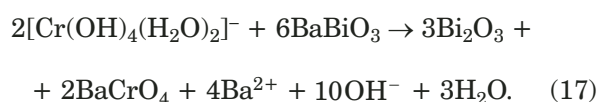
$[\text{OH}^-] = 0,5 - 6$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 - 1,5$ моль/л не удалось визуально обнаружить красный комплекс $\text{Cr}(\text{O}_2^{2-})_4^{3-}$: фильтраты сохраняли желтую окраску, свойственную CrO_4^{2-} .

При подкислении продуктов реакции (15) хромат BaCrO_4 растворяется с образованием в растворе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов:



дающих с избытком пероксида по реакции (5) синий $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$, экстрагируемый Э.

В щелочной среде оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$, NaBiO_3 , BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ окисляют аналогичным образом Cr (III) до Cr (VI):



В этом случае $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$ образуется только при добавлении 3 %-ного раствора H_2O_2 к подкисленному продукту реакции (17) с предвари-

Химические реакции оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и пероксида BaO_2 с различными реагентами при 20 °C
Chemical reactions of BaBiO_3 and $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ oxides and BaO_2 peroxide with different reagents at 20 °C

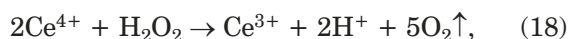
№ Реагент	Основной продукт реакции и аналитический признак		
	BaBiO_3	$\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$	BaO_2
1. H_2O	Не гидролизуются		H_2O_2^*
2. 1 М HCl	Cl_2^*		
3. 1 М HClO_4	O_2		
4. Ледяная CH_3COOH			
5. 1 М HClO_4 + люминол в присутствии гемина	Отсутствие люминесценции		Синяя люминесценция
6. Люминол в присутствии гемина			
7. Метиловый красный в 1 М HCl	Бесцветный		Малиновый
8. Арсеназо III в 1 М HCl			
9. Основание Арнольда в 2 М CH_3COOH	Сине-черный		Бесцветный
10. Дифениламин в конц. H_2SO_4			Голубой
11. <i>o</i> -Толидин в 1 М HCl	Желто-оранжевый		Светло-желтый
12. KI в 1 М HCl + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Желто-коричневый I_2 + BiI_6^{3-} Желто-оранжевый BiI_6^{3-}		Желто-коричневый I_2 Бесцветный I^-
13. NH_4VO_3 в 3 М HClO_4	Желтый $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$		Красный $\text{VO}(\text{O}_2^{2-})^+$
14. Ti (IV) в конц. H_2SO_4	Бесцветный Ti (IV)		Желтый $[\text{Ti}(\text{O}_2^{2-})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
15. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 1 М HClO_4 в присутствии Э	Оранжевый $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		Синий $\text{CrO}(\text{OO}_2^{2-})_2$ (Э)
16. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в ~ 7 М $\text{H}_3\text{PO}_4^{**}$	Фиолетовый $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$		Бесцветный Mn^{2+}
17. в 4 М HNO_3	Фиолетовый MnO_4^-		
18. KMnO_4 в 1 М HClO_4			
19. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в 2 М HNO_3 с арсеназо III	Желтый комплекс Ce^{4+} с арсеназо III		Зеленый комплекс Ce^{3+} с арсеназо III
20. CuCl_2 KIO_4 + KOH	Желто-коричневый ДПК (III)		Зеленый ДПК (II, III) $\rightarrow$ $\rightarrow$ синий ДПК (II)
21. K_2TeO_4 + KOH^{**}	Желто-коричневый ДТК (III)		Синий ДТК (II)

* Наличие Cl_2 и H_2O_2 доказано аналитическими тестами. ** При кипячении.

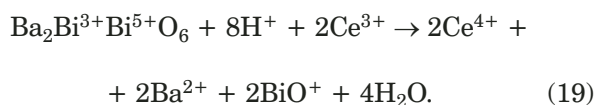
тельно внесенным слоем Э. Предел обнаружения Bi (V) составляет несколько мг.

Из проведенных экспериментов следует два вывода: 1) при наличии в оксидах $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$, NaBiO_3 , BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ одновременно Bi (V) и пероксидного кислорода в условиях проведения реакции сразу бы образовался синий комплекс без добавления H_2O_2 , следовательно, в этих оксидах окислитель только один — Bi (V); 2) с точки зрения окислительных свойств пероксиды и Bi (V) ведут себя одинаково по отношению к щелочному раствору, содержащему $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, окисляя его до хромат-ионов CrO_4^{2-} . Аналитическим признаком, позволяющим отличить пероксидный кислород от Bi (V), является образование в Э при подкислении продуктов реакции синего пероксокомплекса $\text{CrO}(\text{O}-\text{O})_2$. Присутствие Bi (V) в исследуемом оксиде можно обнаружить по появлению синего окрашивания слоя Э только при добавлении H_2O_2 .

Редокс-система Ce (IV)/Ce (III). Поведение редокс-системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,72 \text{ В}$ [47]) аналогично $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: ионы в максимальной СО (Ce^{4+}) восстанавливаются пероксидами:



что сопровождается обесцвечиванием желтой окраски ионов Ce^{4+} и выделением кислорода. В стандартных условиях эта реакция термодинамически разрешена и имеет аналитическое применение [49]. Оксиды, содержащие Bi (V), наоборот, окисляют Ce^{3+} в Ce^{4+} в кислой среде:



Ce^{4+} идентифицировали по собственной желтой окраске или хроматографически на бумаге с арсеназо III (чда): в центре — желтое пятно, обусловленное Ce^{4+} , в окружении зеленого (Ce^{3+}) и пурпурного (цвет арсеназо III в кислой среде). Арсеназо III использовали в виде 0,1 %-ного водного раствора. Проведению реакции не мешают ионы, образующиеся при растворении исследуемых оксидов в кислоте.

Реактив представляет собой 0,1 М раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, приготовленный из кристаллического гексагидрата (хч) и подкисленный для подавления гидролиза HNO_3 такой же квалификации. Твердый оксид на хроматографической бумаге обрабатывали растворами $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 2 М HNO_3 , затем арсеназо III. При этом желтое пятно образуется в центре зеленого пятна (комплекс Ce (III) с арсеназо III).

Редокс-система Cu (III)/Cu (II). В работе [36] дано физико-химическое обоснование приме-

нения системы Cu (III)/Cu (II) для идентификации в оксидах Bi (V) и пероксидного дикислорода. Методами спектрофотометрии, потенциометрии и потенциометрического титрования показано, что оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{4,09}$, NaBiO_3 , BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($n = 1 - 3$, $m = 1, 3 - 5$), в отличие от пероксидов (BaO_2 и H_2O_2) и оксида Bi_2O_3 , в щелочной среде в присутствии KIO_4 (хч) при комнатной температуре и K_2TeO_4 (чда) при кипячении окисляют Cu (II) до комплексных диперйодатокупрат (III)- и дителлуратокупрат (III)-ионов ($\text{Cu}(\text{IO}_6)^{7-}_2$ — ДПК (III) и $\text{Cu}(\text{TeO}_6)^{9-}_2$ — ДТК (III) соответственно), имеющих желто-коричневый цвет. Комплексные ДПК (II) и ДТК (II), содержащие только Cu (II), имеют синий цвет, а «смешанно-валентный» ДПК (II, III) — зеленый. Предел обнаружения Bi (V) по реакции с раствором перйодата составляет 6 мкг, с раствором теллурата — несколько мг [36].

Органические редокс-системы. В работе [37] предложен ряд органических реагентов для идентификации в оксидах Bi (V) и пероксидного дикислорода. Органические реагенты, как правило, имеют высокую чувствительность к неорганическим ионам. Так, каталитическое хемилюминесцентное окисление люминола (чда) (гидразида 3-аминофталевой кислоты) пероксидом H_2O_2 в присутствии гемина (ч) считается [52] одной из наиболее чувствительных реакций ($c_{\min} = 0,012 \text{ мкг}$).

Установлено, что Bi (V), в отличие от O_2^{2-} , окисляет основание Арнольда, растворы метилового красного, хромазуrolа, арсеназо III, индигокрамина и торона в кислой среде, обесцвечивая их, а значит, эти реагенты можно использовать в тест-методах для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} . Предел обнаружения Bi (V) с основанием Арнольда — 0,1 мкг, метиловым красным — 6 мкг, торона — 55 мкг и индигокармином — 85 мкг.

Поиск НВФ кислорода в продуктах гидролиза и кислотного растворения оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$

Реакции гидролиза оксидов бария-висмута и сверхпроводящих $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ важны для поиска НВФ кислорода. Гидролиз оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ детально исследован в работе [53], в которой с использованием потенциометрии и химических методов анализа установлено принципиально разное поведение оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ($n = 1, 2, 3$; $m = 1, 3, 4, 5$) и пероксида BaO_2 при обработке их водой.

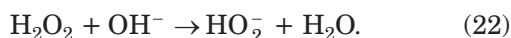
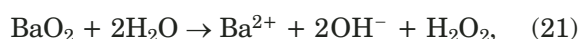
Поиск НВФ кислорода проводили в продуктах, полученных при обработке оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ в различных средах: в прокипяченной воде, щелочах (0,25 – 5 М КОН) и кислотах (1 М HCl и HClO_4 , ледяная уксусная кислота

(хч)) как в присутствии борной кислоты (хч) (в этом случае растворы содержали 0,5 моль/л H_3BO_3), так и без таковой. Борная кислота легко образует пероксоболаты, и таким образом происходит «улавливание» H_2O_2 :



Поскольку при наличии в исследуемых оксидах пероксид-ионов последние могут быть «потеряны» в процессе вскрытия проб, требуется создать условия, препятствующие этому. Для пероксидов таковыми являются щелочные среды. Так, по данным [42, с. 337] для определения Na_2O_2 и других пероксидов наилучшие результаты получены при вскрытии образцов в 30 %-ном NaOH .

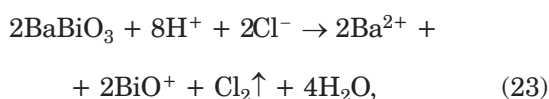
Как показывают потенциометрические измерения (рис. 1), в 0,25 М KOH потенциал платинового электрода в процессе растворения оксида BaBiO_3 не меняется во времени (кривая 2), а при растворении BaO_2 — резко снижается (кривая 5). Момент введения в раствор оксидов и пероксида показан стрелкой. Снижение ЭДС используемой электродной системы обусловлено образованием в растворе сильного восстановителя — HO_2^- [39, 47]:



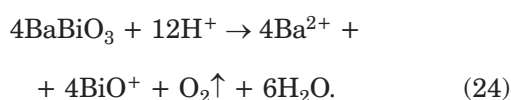
Аналогичная картина наблюдается при замене KOH щелочным раствором тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (хч), который с пероксид-ионами образует пероксоболат по реакции (20).

Потенциометрические измерения, выполненные в процессе обработки BaBiO_3 и BaO_2 1 М HCl , показывают неидентичность ОВ свойств продуктов растворения: взаимодействие BaBiO_3 с HCl сопровождается повышением, а пероксида — снижением ЭДС (рис. 2).

В процессе растворения BaBiO_3 наблюдается увеличение ЭДС на ~230 мВ (см. рис. 2, кривая 2). Измеряемый при этом смешанный потенциал является суммой определяемых продуктами растворения потенциалов: в первую очередь — Cl_2



и, возможно, O_2



Кислород обнаружен при растворении BaBiO_3 в 5 М HCl [54].

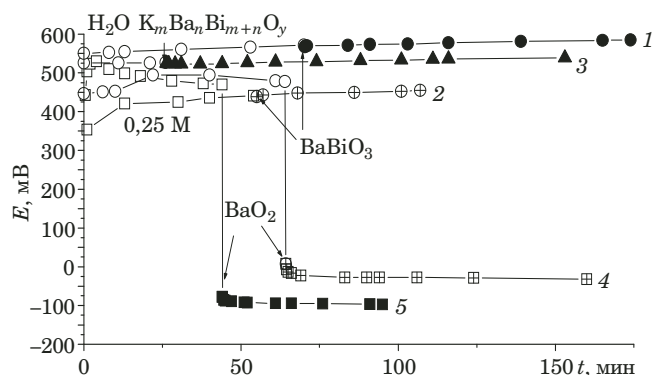


Рис. 1. Изменение потенциала платинового электрода во времени в процессе обработки оксидов BaBiO_3 (1, 2), $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ (3) и пероксида BaO_2 (4, 5) прокипяченной дистиллированной водой (1, 3, 4) и 0,25 М KOH (2, 5) в атмосфере аргона: концентрации бария (в расчете на полную растворимость) — 6,25 (1), 15,6 (2), 1 (3), 16,7 (4) и 12,5 ммоль/л (5)

Fig. 1. Time dependence of Pt electrode potential upon treatment of BaBiO_3 (1, 2), $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ (3) oxides and BaO_2 (4, 5) peroxide with boiled distilled water (1, 3, 4) and 0.25 M KOH (2, 5) in argon atmosphere: barium concentrations (for complete solubility) are 6.25 (1), 15.6 (2), 1 (3), 16.7 (4) and 12.5 mM (5)

При растворении BaO_2 в 1 М HCl величина падения ЭДС растет с увеличением количества пероксида. В потенциалоопределяющей реакции участвует продукт растворения BaO_2 — H_2O_2 , для которого в стандартных условиях $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 0,682 \text{ В}$ [47]. Обнаружено, что процесс растворения BaO_2 в 1 М растворах HClO_4 и HCl сопровождается снижением ЭДС независимо от ОВ свойств аниона кислоты (ClO_4^- — окислитель, Cl^- — восстановитель), следовательно, по всей вероятности, анионы не участвуют в потенциалоопределяющей реакции.

Снижение ЭДС при растворении BaO_2 наблюдается как в щелочной среде (см. рис. 1, кривая 5), так и в кислой (см. рис. 2, кривая 1).

Примечательно, что в исследованных условиях пероксид не окисляет хлорид-ионы, так как в этом случае наблюдалось бы повышение ЭДС (для редокс-пары $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,3583 \text{ В}$ [47]). Отсутствие Cl_2 в продуктах растворения BaO_2 в 1 М HCl подтверждают выполненные тесты — раствор не окисляет *o*-толидин, но окисляет дифениламин, а с Ti (IV) образует желтый пероксокомплекс. Для термодинамически разрешенного в стандартных условиях окисления хлорид-ионов пероксидом по реакции:



$$(\Delta G^0 = -130,9 \text{ кДж/моль}, K_{\text{равн}} = 8,9 \cdot 10^{22}), \quad (25)$$

по всей вероятности, низка концентрация пероксида.

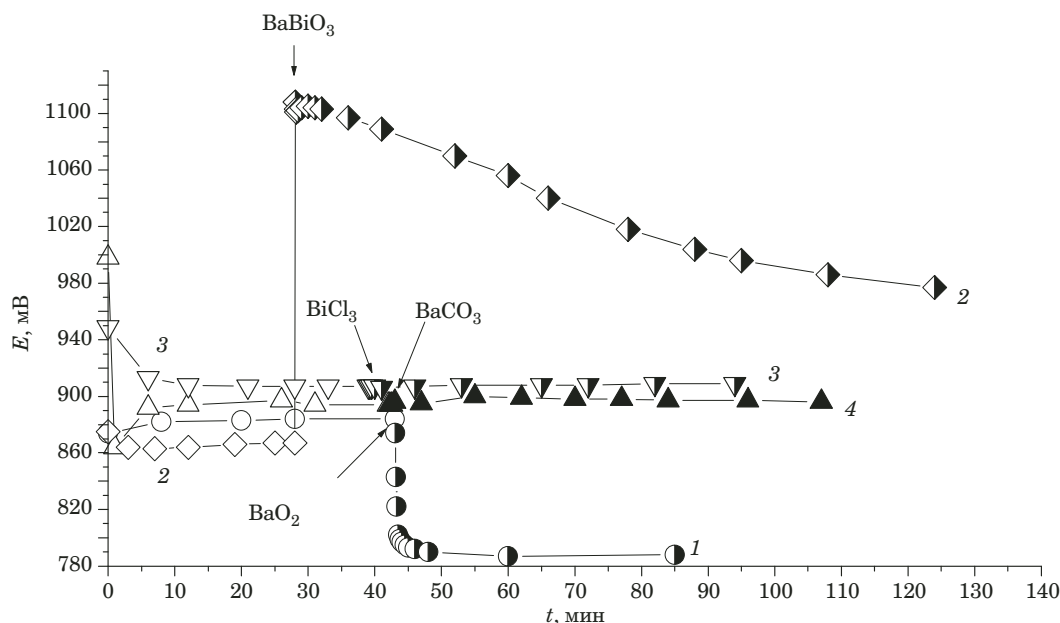


Рис. 2. Изменение потенциала платинового электрода во времени в процессе растворения BaO_2 (1), BaBiO_3 (2), BiCl_3 (3) и BaCO_3 (4) в 1 М НСl в атмосфере аргона: концентрация бария в полученных растворах — 1,25 (1, 4) и 2,5 ммоль/л (2), висмута — 2,5 ммоль/л (2, 3)

Fig. 2. Time dependence of Pt electrode potential during the dissolution of BaO_2 (1), BaBiO_3 (2), BiCl_3 (3) and BaCO_3 (4) in 1 M HCl in argon atmosphere: concentrations of barium in the obtained solutions are 1.25 (1, 4) and 2.5 mM, of bismuth — 2.5 mM (2, 3)

Растворение BaCO_3 и BiCl_3 в 1 М НСl при аналогичных условиях и таких же содержаниях бария и висмута, что в используемой навеске BaBiO_3 , не сопровождается изменением ЭДС (см. рис. 2, кривые 3 и 4), следовательно, в процессе растворения не образуются окислители или восстановители, способные увеличить или снизить ЭДС. Несмотря на увеличение ионной силы раствора за счет образования ионов Ba^{2+} , Bi^{3+} (BiCl_4^-), ЭДС остается неизменной.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено принципиально разное поведение оксидов BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и пероксида (BaO_2) в реакциях гидролиза и кислотного растворения. В продуктах, полученных при обработке оксидов водой, щелочью и кислотами с добавлением и без добавления H_3VO_3 , цветные пероксокомплексы с солями ванадия (V) и титана (IV) не обнаружены. Тесты на пероксиды с люминолом и дифениламином также отрицательны. Проведенные эксперименты показывают отсутствие пероксид-ионов в исследованных продуктах, что с высокой вероятностью свидетельствует об отсутствии НВФ кислорода в виде пероксид- и супероксид-ионов в структуре исследованных оксидов.

В рамках химического подхода, разработанного в настоящей работе для решения одной из фундаментальных проблем ВТСП — кислородной нестехиометрии и ВС кислорода и элементов переменной валентности — найден ряд реагентов, позволяющих идентифицировать висмут в

максимальной СО и НВФ кислорода в оксидах BaBiO_3 и $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ (таблица). Эта проблема актуальна, поскольку на сегодняшний день не решена.

Несмотря на незначительную разницу в значениях стандартных ОВ потенциалов (например, $E_{\text{NaBiO}_3/\text{BiO}^+}^0 > 1,8 \text{ В}$ и $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,77 \text{ В}$ [47]), Bi(V) все-таки оказывается более сильным окислителем, чем H_2O_2 , что проявляется в реакциях как с органическими реагентами, так и с Mn(II) , Ce(III) (см. таблицу). По всей вероятности, значения реальных и стандартных значений ОВ потенциалов будут существенно различаться.

Дополнительное доказательство отсутствия НВФ кислорода в BaBiO_3 получено методом ПТ в работе [38], где показано отсутствие восстановительных свойств, т.е. неспособность BaBiO_3 восстанавливать сильный окислитель ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) в кислой среде. Аналогичным образом выполнено ПТ растворов, полученных при растворении в системе $\text{HCl} - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сверхпроводящих кристаллов $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и для сравнения — оксида $\text{KBiO}_{2,99}$. Результаты ПТ представлены на рис. 3.

Средний объем титранта в конечной точке титрования растворов, полученных из $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ и $\text{KBiO}_{2,99}$, и двух холостых титрований составил $V_{\text{с.м}} = 2,93(3) \text{ мл}$. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии восста-

новителей в оксидах $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ и $KBiO_{2.99}$, способных окисляться дихроматом в 1 М НСl. В противном случае на кривых ПТ наблюдалось бы уменьшение объема титранта до значений $V_{с.м} < 2,93(3)$ мл. Поведение оксидов $BaBiO_3$, $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ и $KBiO_{2.99}$ в процессе растворения в системе $НСl - K_2Cr_2O_7$ ([38] и рис. 3) одно-типно.

Таким образом, отсутствие у сверхпроводящих оксидов $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, так же как и у $BaBiO_3$ [38], восстановительных свойств означает, что в их структурах нет ионов висмута с $CO < +3$ и кислорода в НВФ в виде O_2^{2-} , $O_2^{2-}(O^-)$ и O_3^- , обладающих свойствами и окислителя, и восстановителя.

Заключение

Сравнение поведения оксидов (Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , $NaBiO_3$, $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$) и пероксидов (BaO_2 и H_2O_2) в ОВ реакциях позволяет сделать вывод о присутствии в исследуемых оксидах единственного окислителя — Bi (V). Экспериментально наблюдаемое поведение оксидов в ОВ реакциях с реагентами-восстановителями (солями Mn (II), Cr (III), Cu (II), Ce (III), основанием Арнольда, метиловым красным, хромазуролом S, арсеназо III, индигокармином, торонам) обусловлено наличием в их структурах Bi (V), демонстрирующего более сильные окислительные свойства, чем пероксидный дикислород.

С помощью химических тестов и потенциометрии пероксид-ионы не обнаружены в $BaBiO_3$ и $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, а также в продуктах, полученных при обработке оксидов водой, щелочью и кислотами, что с высокой вероятностью свидетельствует об отсутствии НВФ кислорода, по крайней мере, в виде пероксид-ионов в структурах исследованных оксидов.

Согласно данным, полученным методом ПТ в работе [38] для $BaBiO_3$ и в настоящей работе для $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$, восстановительные свойства не обнаружены, что доказывает отсутствие в структурах исследованных оксидов не только НВФ кислорода O_2^{2-} , $O_2^{2-}(O^-)$ и O_3^- , но и висмута в $CO < +3$. Выполненное исследование подтверждает правильность структурной модели $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ [2], в которой упорядочены ионы одного и того же элемента в двух СО. Модели волн зарядовой плотности в $BaBiO_3$, основанные на диспропорционировании кислорода [16, 55], не подтверждаются разработанной в настоящей работе системой аналитических тестов.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

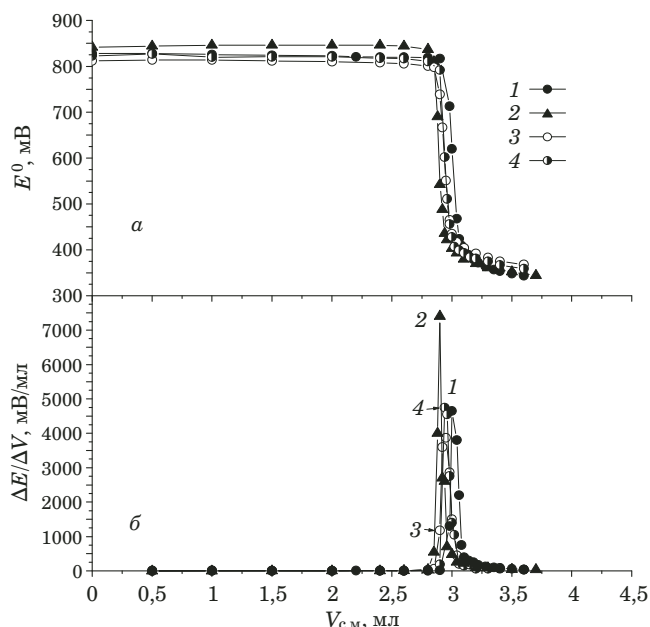


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ПТ солью Мора 2,0 мл раствора дихромата калия с $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,03061$ моль/л после растворения в нем сверхпроводящих кристаллов $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ (1) и оксида $KBiO_{2.99}$ (2) в присутствии НСl (~0,66 моль/л) с добавлением H_3PO_4 (~2,4 моль/л) (кривые холостого титрования (3, 4) получены при титровании $K_2Cr_2O_7$ в аналогичных условиях: 3 — без нагревания раствора, 4 — после кипячения на водяной бане)

Fig. 3. Integral (a) and differential (b) PT curves for 2.0 ml potassium dichromate solution with $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.03061$ M with Mohr's salt after dissolution of superconducting $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ crystals (1) and $KBiO_{2.99}$ oxide (2) in the presence of HCl (~0.66 M) added with H_3PO_4 (~2.4 M) for PT (curves of blank titration (3, 4) are obtained in titrating $K_2Cr_2O_7$ under similar conditions: 3 — without heating of the solution, 4 — after boiling in a water bath)

ЛИТЕРАТУРА

1. Von Sholder R., Ganter K.-W., Gläser H., Merz G. Über Alkali- und Erdalkalioxobismutate(V) / Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. Bd. 319. S. 375 – 386. DOI: 10.1002/zaac.19633190518.
2. Cox D. E., Sleight A. W. Crystal structure of $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ / Solid State Commun. 1976. Vol. 19. N 10. P. 969 – 973. DOI: 10.1016/0038-1098(76)90632-3.
3. Lobo R. P. S. M., Gervais F. Bismuth disproportionation in $BaBiO_3$ studied by infrared and visible reflectance spectra / Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. N 18. P. 13294. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.13294.
4. Yan B., Jansen M., Felser C. A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor $BaBiO_3$ / Nature Phys. 2013. Vol. 9. P. 709. DOI: 10.1038/NPHYS2762.
5. Фесенко Е. Г., Шуваева Е. Т., Гольцов Ю. И. Исследование фазового перехода в $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ / Кристаллография. 1972. Т. 17. № 1. С. 419 – 420.
6. Tang J., Zou Z., Ye J. Efficient photocatalysis on $BaBiO_3$ driven by visible light / J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. N 34. P. 12779. DOI: 10.1021/jp073344l.
7. Lakshminarasimhan N., Park Y., Choi W. Role of valency ordering on the visible light photocatalytic activity of $BaBi_{0.5}Bi_{0.5}O_3$ / Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 452. N 4 – 6. P. 264. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.050.

8. Hatakeyama T., Takeda S., Ishikawa F., et al. Photocatalytic activities of Ba_2RBiO_6 (R = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) under visible light irradiation / *J. Ceram. Soc. Jap.* 2010. Vol. 118. Issue 1374. P. 91 – 95. DOI: 10.2109/jcersj2.118.91.
9. Huerta-Flores A.-M., Sanchez-Martinez D., Hernandez-Romero M.-R., et al. Visible-light-driven BaBiO_3 perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems / *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2019. Vol. 368. P. 70 – 77. DOI: 10.1016/j.jphotocem.2018.09.025.
10. Li H., Zhao Q., Liu B.-M., et al. Transformation of Perovskite BaBiO_3 into Layered $\text{BaBiO}_{2.5}$ Crystals Featuring Unusual Chemical Bonding and Luminescence / *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 8875 – 8882. DOI: 10.1002/chem.201801257.
11. Dissanayake D., Kharas K. C. C., Lunsford J. H., Rosynek M. P. Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ba – Pb, Ba – Bi, and Ba – Sn Perovskites / *J. Catalysis*. 1993. Vol. 139. N 2. P. 652 – 663. DOI: 10.1006/jcat.1993.1057.
12. Schneemeyer L. F., Thomas J. K., Siegrist T., et al. Growth and structural characterization of superconducting single crystals $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Nature*. 1988. Vol. 335. P. 421 – 423. DOI: 10.1038/335421a0.
13. Климова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. О существовании дискретного ряда сверхпроводящих фаз $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ / *Журн. неорг. химии*. 2001. Т. 46. № 5. С. 715 – 726.
14. Климова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. Фазовые соотношения в системе Ba–Bi–O (20 – 80 мол. % $\text{BiO}_{1.5}$) при $P(\text{O}_2) = 0,01, 0,21$ и 1 атм / *Журн. неорг. химии*. 1999. Т. 44. № 12. С. 2081 – 2098.
15. Shen Z.-X., Lindberg P. A. P., Wells B. O., et al. Photoemission study of monoclinic BaBiO_3 / *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. N 10. P. 6912 – 6918. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.6912.
16. Hegde M. S., Barboux P., Chang C. C., et al. Electronic structure of high- T_c $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ by x-ray photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 39. N 7. P. 4752 – 4755. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4752.
17. Jeon Y., Liang G., Chen J., et al. BaBiO_3 and the effect of potassium substitution using photoemission / *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. N 7. P. 4066 – 4071. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.4066.
18. Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., et al. Valence states of $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) studied by photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. N 9. P. 5196 – 5201. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.5196.
19. Zhao L., Zhang J. Bi and O valences in Ba–K–Bi–O, Ba–K–M–Bi–O (M = Rb, La, Eu, In, Tl and Pb) and the related compounds / *Solid State Commun.* 1994. Vol. 90. N 10. P. 709 – 712. DOI: 10.1016/0038-1098(94)90190-2.
20. Майер Б., Нойманн М., Постников А. В. и др. Валентные спектры и электронная структура перовскитов / *Журн. неорг. химии*. 1999. Т. 44. № 12. С. 2035 – 2044.
21. Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Wilner H. Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Phys. Status Solid. A*. 1977. Vol. 39. P. 79 – 88. DOI: 10.1002/pssa.2210390108.
22. Uchida S., Tajima S., Masaki A., et al. Infrared Phonons in Semiconducting Phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 54. N 11. P. 4395 – 4409. DOI: 10.1143/JPSJ.54.4395.
23. Heald S. M., DiMarzio D., Croft M., et al. X-ray-absorption study of charge-density ordering in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. N 13. P. 8828 – 8833. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.8828.
24. Salem-Sugui S., Alp E. E., Mini S. M., et al. Determination of the local structure in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ by x-ray-absorption spectroscopy / *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. N 7. P. 5511 – 5515. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.5511.
25. Balzarotti A., Menuschenkov A. P., Motta N., Purans J. EXAFS of the superconducting oxide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Solid State Commun.* 1984. Vol. 49. N 9. P. 887 – 890. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90447-2.
26. Менушенков А. П. Локальные особенности кристаллической и электронной структур сверхпроводящих оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ – $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Поверхность*. 1999. № 12. С. 56 – 70.
27. Nakamura T., Kose S., Sata T. Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971. Vol. 31. P. 1284. DOI: 10.1143/JPSJ.31.1284.
28. Uemura Y. J., Sternlieb B. J., Cox D. E., et al. Absence of magnetic order in (Ba, K) BiO_3 / *Nature*. 1988. Vol. 335. P. 151 – 152. DOI: 10.1038/335151a0.
29. Misra S. K., Andronenko S. I., Andronenko R. R., Mezenteva L. P. Synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ceramic specimens: electron paramagnetic resonance and microwave absorption / *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. 9442 – 9447. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9442.
30. Savosta M. M., Doroshev V. D., Borodin V. A., et al. Nuclear quadrupole resonance of barium in BaBiO_3 and BaPbO_3 / *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63. 184106. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.184106.
31. Chaillout C., Santora A., Remeika J. P., et al. Bismuth valence order-disorder study in BaBiO_3 by powder neutron diffraction / *Solid State Commun.* 1988. Vol. 65. N 11. P. 1363 – 1369. DOI: 10.1016/0038-1098(88)90094.
32. Kim B. J., Kim Y. C., Kim H.-T., et al. EXAFS observation of two distinct Bi–O distances below T_c for a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ single crystal / *Physica C*. 2003. Vol. 392 – 396. P. 286 – 290. DOI: 10.1016/S0921-4534(03)00935-3.
33. Harwig H. A., Gerards A. G. The polymorphism of bismuth sesquioxide / *Termochim. Acta*. 1979. Vol. 28. N 1. P. 121 – 131. DOI: 10.1016/0040-6031(79)87011-2.
34. Климова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. О термической устойчивости оксида Bi_2O_3 / *Журн. неорг. химии*. 2007. Т. 52. № 12. С. 1937 – 1945.
35. Jorgensen C. K. Chemical Effects on Inner Shells Studied by Photo-Electron Spectrometry / *Theor. Chim. Acta*. 1972. Vol. 24. N 2 – 3. P. 241 – 250. DOI: 10.1007/BF00641404.
36. Барковский Н. В. Физико-химическое обоснование применения редокс-системы Cu (III)/Cu (II) для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} в оксидах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O / *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 2. С. 127 – 134. DOI: 10.7868/S0044450213120025.
37. Барковский Н. В. Органические реагенты для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} в оксидах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O тест-методами / *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1171 – 1178. DOI: 10.7868/S0044450215090030.
38. Барковский Н. В. Аналитическое применение редокс-системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ для поиска необычных валентных форм кислорода в оксиде BaBiO_3 / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 2. С. 13 – 20.
39. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2008. — 670 с.
40. Kumada N., Kinomura N., Sleight A. W. Neutron powder diffraction refinement of ilmenite-type bismuth oxides: ABiO_3 (A = Na, Ag) / *Mat. Res. Bull.* 2000. Vol. 35. P. 2397 – 2402. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00453-0.
41. Retoux R., Studer F., Michel C., et al. Valence state for bismuth in the superconducting bismuth cuprates / *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. N 1. P. 193 – 199. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.193.
42. Kumada N., Kinomura N., Woodward P. M., Sleight A. W. Crystal Structure of Bi_2O_4 with $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ -Type Structure / *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 116. N 2. P. 281 – 285. DOI: 10.1006/jssc.1995.1214.
43. Кольтроф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. Т. 3. — М.: ГНТИХЛ, 1961. — 840 с.
44. Барковский Н. В. Возможности химических методов анализа для обнаружения Bi (V) и O^- в оксидах Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O / *Труды 13-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-13. Ростов-на-Дону, 16 – 21 сентября 2010 г.* Т. 1. С. 58 – 62.
45. Скориков В. М., Шевчук А. В., Неяпина Н. И. О степени окисления висмута в $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ / *Журн. неорг. химии*. 1988. Т. 33. № 10. С. 2467 – 2470.

46. **Вольнов И. И.** Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. — М.: Наука, 1989. — 176 с.
47. **Турьян Я. И.** Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 248 с.
48. **Harris D., Vanderah T. A.** Failure to observe peroxide in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, La_2CuO_4 , and La_2NiO_4 by reaction with permanganate / *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. N 6. P. 1198 – 1201. DOI: 10.1021/ic00305a037.
49. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Т. 2. — М.: Химия, 1969. С. 1135.
50. **Rai D., Sass B. M., Moore D. A.** Chromium (III) Hydrolysis Constants and solubility of Chromium (III) Hydroxide / *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26. N 3. P. 345 – 349. DOI: 10.1021/ic00250a002.
51. **Лаврухина А. К., Юкина Л. В.** Аналитическая химия хрома. — М.: Наука, 1979. С. 42.
52. **Головина А. П., Левшин Л. В.** Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. — М.: Химия, 1978. С. 196.
53. **Барковский Н. В.** О гидролизе оксидов систем Ba–Bi–O и K–Ba–Bi–O / *Журн. общей химии.* 2016. Т. 86. № 8. С. 1244 – 1251.
54. **Taylor R. C., Plechaty M. M., Beach D. B.** Chemical determination hole location in the superconducting system $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ / *Mat. Res. Bull.* 1991. Vol. 26. P. 1185 – 1192. DOI: 10.1016/0025-5408(91)90125-6.
55. **Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др.** Фазовый переход диэлектрик-металл и сверхпроводимость в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *ЖЭТФ.* 1995. Т. 108. № 6(12). С. 2132 – 2146.
11. **Dissanayake D., Kharas K. C. C., Lunsford J. H., Rosynek M. P.** Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ba – Pb, Ba – Bi, and Ba – Sn Perovskites / *J. Catalysis.* 1993. Vol. 139. N 2. P. 652 – 663. DOI: 10.1006/jcat.1993.1057.
12. **Schneemeyer L. F., Thomas J. K., Siegrist T., et al.** Growth and structural characterization of superconducting single crystals $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Nature.* 1988. Vol. 335. P. 421 – 423. DOI: 10.1038/335421a0.
13. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., and Fedotov V. K.** On the Existence of a Discrete Series of $\text{K}_n\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ Superconducting Phases / *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 46. N 5. P. 628 – 638.
14. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., and Fedotov V. K.** Phase Relations in the Ba–Bi–O System between 20 and 80 mol % $\text{BiO}_{1.5}$ at $P(\text{O}_2) = 0.01, 0.21$, and 1 atm / *Russ. J. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 44. N 12. P. 1974 – 1991.
15. **Shen Z.-X., Lindberg P. A. P., Wells B. O., et al.** Photoemission study of monoclinic BaBiO_3 / *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. N 10. P. 6912 – 6918. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.6912.
16. **Hegde M. S., Barboux P., Chang C. C., et al.** Electronic structure of high- T_c $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ by x-ray photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39. N 7. P. 4752 – 4755. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4752.
17. **Jeon Y., Liang G., Chen J., et al.** BaBiO_3 and the effect of potassium substitution using photoemission / *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41. N 7. P. 4066 – 4071. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.4066.
18. **Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., et al.** Valence states of $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) studied by photoelectron spectroscopy / *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. N 9. P. 5196 – 5201. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.5196.
19. **Zhao L., Zhang J.** Bi and O valences in Ba–K–Bi–O, Ba–K–M–Bi–O ($M = \text{Rb, La, Eu, In, Tl}$ and Pb) and the related compounds / *Solid State Commun.* 1994. Vol. 90. N 10. P. 709 – 712. DOI: 10.1016/0038-1098(94)90190-2.
20. **Mayer B., Nojmann M., Postnikov A. V., et al.** Valence ranges and electronic structure of perovskites / *Zh. Neorg. Khimii.* 1999. Vol. 44. N 12. P. 2035 – 2044 [in Russian].
21. **Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Wilner H.** Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Phys. Status Solid.* A. 1977. Vol. 39. P. 79 – 88. DOI: 10.1002/pssa.2210390108.
22. **Uchida S., Tajima S., Masaki A., et al.** Infrared Phonons in Semiconducting Phase of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985. Vol. 54. N 11. P. 4395 – 4409. DOI: 10.1143/JPSJ.54.4395.
23. **Heald S. M., DiMarzio D., Croft M., et al.** X-ray-absorption study of charge-density ordering in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. N 13. P. 8828 – 8833. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.8828.
24. **Salem-Sugui S., Alp E. E., Mini S. M., et al.** Determination of the local structure in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ by x-ray-absorption spectroscopy / *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. N 7. P. 5511 – 5515. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.5511.
25. **Balzarotti A., Menushenkov A. P., Motta N., Purans J.** EXAFS of the superconducting oxide $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / *Solid State Commun.* 1984. Vol. 49. N 9. P. 887 – 890. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90447-2.
26. **Menushenkov A. P.** Local Electronic and Crystal Structure Peculiarities of the Superconducting Oxides $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ – $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / *Повърхност.* 1999. N 12. P. 56 – 70 [in Russian].
27. **Nakamura T., Kose S., Sata T.** Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 / *J. Phys. Soc. Jpn.* 1971. Vol. 31. P. 1284. DOI: 10.1143/JPSJ.31.1284.
28. **Uemura Y. J., Sternlieb B. J., Cox D. E., et al.** Absence of magnetic order in $(\text{Ba, K})\text{BiO}_3$ / *Nature.* 1988. Vol. 335. P. 151 – 152. DOI: 10.1038/335151a0.
29. **Misra S. K., Andronenko S. I., Andronenko R. R., Mezenteva L. P.** Synthesis of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ceramic specimens: electron paramagnetic resonance and microwave absorption / *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 9442 – 9447. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.9442.
30. **Savosta M. M., Doroshev V. D., Borodin V. A., et al.** Nuclear quadrupole resonance of barium in BaBiO_3 and

REFERENCES

1. **Von Sholder R., Ganter K.-W., Gläser H., Merz G.** Über Alkali- und Erdalkalioxisubmutate(V) / *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963. Bd. 319. S. 375 – 386. DOI: 10.1002/zaac.19633190518.
2. **Cox D. E., Sleight A. W.** Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ / *Solid State Commun.* 1976. Vol. 19. N 10. P. 969 – 973. DOI: 10.1016/0038-1098(76)90632-3.
3. **Lobo R. P. S. M., Gervais F.** Bismuth disproportionation in BaBiO_3 studied by infrared and visible reflectance spectra / *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 52. N 18. P. 13294. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.13294.
4. **Yan B., Jansen M., Felser C.** A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor BaBiO_3 / *Nature Phys.* 2013. Vol. 9. P. 709. DOI: 10.1038/NPHYS2762.
5. **Fesenko E. G., Shuvaeva E. T., Goltsov Yu. I.** Research of phase transition in $\text{Ba}_2\text{Bi}^{5+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_6$ / *Kristallografiya.* 1972. Vol. 17. N 1. P. 419 – 420 [in Russian].
6. **Tang J., Zou Z., Ye J.** Efficient photocatalysis on BaBiO_3 driven by visible light / *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111. N 34. P. 12779. DOI: 10.1021/jp073344l.
7. **Lakshminarasimhan N., Park Y., Choi W.** Role of valency ordering on the visible light photocatalytic activity of $\text{BaBi}_{0.5}^{3+}\text{Bi}_{0.5}^{5+}\text{O}_3$ / *Chem. Phys. Lett.* 2008. Vol. 452. N 4 – 6. P. 264. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.050.
8. **Hatakeyama T., Takeda S., Ishikawa F., et al.** Photocatalytic activities of Ba_2RBiO_6 ($R = \text{La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$) under visible light irradiation / *J. Ceram. Soc. Jap.* 2010. Vol. 118. Issue 1374. P. 91 – 95. DOI: 10.2109/jcersj.2.118.91.
9. **Huerta-Flores A.-M., Sanchez-Martinez D., Hernandez-Romero M.-R., et al.** Visible-light-driven BaBiO_3 perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems / *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2019. Vol. 368. P. 70 – 77. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.025.
10. **Li H., Zhao Q., Liu B.-M., et al.** Transformation of Perovskite BaBiO_3 into Layered $\text{BaBiO}_{2.5}$ Crystals Featuring Unusual Chemical Bonding and Luminescence / *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 8875 – 8882. DOI: 10.1002/chem.201801257.

- BaPbO₃ / Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. 184106. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.184106.
31. **Chaillout C., Santora A., Remeika J. P., et al.** Bismuth valence order-disorder study in BaBiO₃ by powder neutron diffraction / Solid State Commun. 1988. Vol. 65. N 11. P. 1363 – 1369. DOI: 10.1016/0038-1098(88)90094.
 32. **Kim B. J., Kim Y. C., Kim H.-T., et al.** EXAFS observation of two distinct Bi–O distances below T_c for a Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ single crystal / Physica C. 2003. Vol. 392 – 396. P. 286 – 290. DOI: 10.1016/S0921-4534(03)00935-3.
 33. **Harwig H. A., Gerards A. G.** The polymorphism of bismuth sesquioxide / Termochim. Acta. 1979. Vol. 28. N 1. P. 121 – 131. DOI: 10.1016/0040-6031(79)87011-2.
 34. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., and Fedotov V. K.** Thermal stability of Bi₂O₃ / Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. N 12. P. 1822 – 1829. DOI: 10.1134/S0036023607120030.
 35. **Jorgensen C. K.** Chemical Effects on Inner Shells Studied by Photo-Electron Spectrometry / Theor. Chim. Acta. 1972. Vol. 24. N 2 – 3. P. 241 – 250. DOI: 10.1007/BF00641404.
 36. **Barkovskii N. V.** Physicochemical Basics for Using Redox Cu (III) – Cu (II) System for the Identification of Bi (V) and O₂²⁻ in Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O Oxides / J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69. N 2. P. 116 – 122. DOI: 10.1134/S1061934813120022.
 37. **Barkovskii N. V.** Organic Reagents for the Identification of Bi (V) and O₂²⁻ in Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O Oxides Using Field Test Methods / J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70. N 11. P. 1346 – 1353. DOI: 10.1134/S1061934815090038.
 38. **Barkovskii N. V.** Analytical Application of Cr₂O₇²⁻/2Cr³⁺ Redox-System for Search of the Unusual Valence States of Oxygen in BaBiO₃ Oxide / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 2. P. 13 – 20 [in Russian].
 39. **Greenwood N. N. and Earshaw A.** Chemistry of the Elements. — Butterworth Oxford: School of Chemistry, University of Leeds, U.K., 1997. — 1342 p.
 40. **Kumada N., Kinomura N., Sleight A. W.** Neutron powder diffraction refinement of ilmenite-type bismuth oxides: ABiO₃ (A = Na, Ag) / Mat. Res. Bull. 2000. Vol. 35. P. 2397 – 2402. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00453-0.
 41. **Retoux R., Studer F., Michel C., et al.** Valence state for bismuth in the superconducting bismuth cuprates / Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 1. P. 193 – 199. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.193.
 42. **Kumada N., Kinomura N., Woodward P. M., Sleight A. W.** Crystal Structure of Bi₂O₄ with β-Sb₂O₄-Type Structure / J. Solid State Chem. 1995. Vol. 116. N 2. P. 281 – 285. DOI: 10.1006/jssc.1995.1214.
 43. **Kolthov I. M., Balcher R., Stenger V. A., Matsuyama J.** Volumetric Analysis. Titration Methods: Oxidation-Reduction Reactions. Vol. 3. — Moscow: GNTIKhL, 1961. — 840 p. [in Russian].
 44. **Barkovskii N. V.** Possibilities of chemical methods of the analysis for detection of Bi (V) and O⁻ in oxides Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O / Proc. of 13th International meeting “Order, Disorder and Properties of Oxides” ODPO-13. Rostov-na-Donu September 16 – 21, 2010. Vol. 1. P. 58 – 62 [in Russian].
 45. **Skorikov V. M., Shevchuk A. V., Nelyapina N. I.** On the oxidation state of bismuth in Ba₂Bi₂O₆ / Zh. Neorg. Khimii. 1988. Vol. 33. N 10. P. 2467 – 2470 [in Russian].
 46. **Volnov I. I.** Peroxocomplexes of chrome, molybdenum, tungsten. — Moscow: Nauka, 1989. — 176 p. [in Russian].
 47. **Turyan Ya. I.** Oxidation-reduction reactions and potentials in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1989. — 248 p. [in Russian].
 48. **Harris D., Vanderah T. A.** Failure to observe peroxide in YBa₂Cu₃O₇, La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄, La₂CuO₄, and La₂NiO₄ by reaction with permanganate / Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. N 6. P. 1198 – 1201. DOI: 10.1021/ic00305a037.
 49. **Sharlo G.** Methods of analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1969. P. 1135 [in Russian].
 50. **Rai D., Sass B. M., Moore D. A.** Chromium (III) Hydrolysis Constants and solubility of Chromium (III) Hydroxide / Inorg. Chem. 1987. Vol. 26. N 3. P. 345 – 349. DOI: 10.1021/ic00250a002.
 51. **Lavruhina A. K., Yukina L. V.** Analytical chemistry of chrome. — Moscow: Nauka, 1979. P. 42 [in Russian].
 52. **Golovina A. P., Levshin L. V.** Chemical luminescent analysis of inorganic substances. — Moscow: Khimiya, 1978. P. 196 [in Russian].
 53. **Barkovskii N. V.** On Hydrolysis of Ba–Bi–O and K–Ba–Bi–O Oxide Systems / Rus. J. General Chem. 2016. Vol. 86. N 8. P. 1787 – 1793. DOI: 10.1134/S1070363216080028.
 54. **Taylor R. C., Plechaty M. M., Beach D. B.** Chemical determination hole location in the superconducting system Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ / Mat. Res. Bull. 1991. Vol. 26. P. 1185 – 1192. DOI: 10.1016/0025-5408(91)90125-6.
 55. **Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., et al.** Insulator-metal phase transition and superconductivity in Ba_{1-x}K_xBiO₃ / J. Exp. Theor. Phys. 1995. Vol. 81. N 6. P. 1163 – 1170.

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-29-36>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ ТИПА ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС «ВИХРЬ»

© Владимир Алексеевич Грибков¹, Ирина Валерьевна Боровицкая¹,
Александр Сергеевич Демин¹, Сергей Алексеевич Масляев¹,
Евгений Вадимович Морозов¹, Валерий Николаевич Пименов^{1*},
Геннадий Германович Бондаренко², Анна Ивановна Гайдар³

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр, 49;
*e-mail: pimval@mail.ru

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия, 101000, Москва, ул. Мясницкая 20; e-mail: bondarenko_gg@rambler.ru

³ НИИ перспективных материалов и технологий; Россия, 115054, Москва, ул. Малая Пионерская 12;
e-mail: niipmt@mail.ru

*Статья поступила 21 ноября 2018 г. Поступила после доработки 22 мая 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Представлены результаты облучения металлического (никелевый сплав Инконель 718) и полупроводникового (монокристалл кремния) материалов импульсными потоками ионов гелия и гелиевой плазмы с помощью установки типа плазменный фокус (ПФ) «Вихрь». Исследована повреждаемость материалов и оценена их радиационно-термическая стойкость при воздействии импульсных потоков ионов рабочего газа и высокотемпературной плазмы в широком интервале значений плотности мощности излучения (длительность импульса — 10^{-8} – 10^{-6} с). Показано, что для обоих исследуемых материалов при «мягком» режиме облучения ($q = 10^6$ – 10^7 Вт/см²), не приводящем к полному оплавлению поверхности, процесс распыления наблюдается преимущественно на тех участках, которые содержат механические дефекты. Вместе с тем зафиксированы локальные участки оплавления поверхностных слоев, что связано с неоднородным распределением плотности частиц по сечению радиационного потока, падающего на образец-мишень. На поверхности материалов обнаружена тонкая пленка: в монокристалле кремния — оксид SiO₂, в сплаве Инконель 718 — результат взаимодействия компонентов сплава с остаточными газами в камере ПФ и химическими элементами, ранее осажденными на его поверхность. Установлено, что облучение монокристалла кремния в более «жестком» режиме ($q = 10^8$ – 10^9 Вт/см²) и с большим числом импульсных воздействий приводит к плавлению и частичному испарению поверхностного слоя с образованием на нем после кристаллизации расплава волнообразного рельефа и микроструктурных дефектов типа наплывов, кратеров, пузырей и микротрещин. При этом затвердевший поверхностный слой становится очень хрупким, легко отделяется от несплавившейся кремниевой основы и распадается на мелкие (порошкообразные) частицы. После пучково-плазменной обработки в поверхностном слое присутствуют элементы, входящие в состав конструкционных и функциональных материалов, размещенных в камере ПФ. При каждом импульсном разряде они осаждаются на облучаемую поверхность монокристалла. Таким образом, применение установки ПФ «Вихрь» перспективно для моделирования экстремальных условий воздействия ионизирующих излучений на материал, реализуемых в термоядерных установках с магнитным и инерциальным удержанием плазмы, а также для создания более «мягких» режимов облучения, характерных для радиационных потоков космической среды.

Ключевые слова: плазменный фокус; повреждаемость материалов; импульсные потоки; ионы гелия; гелиевая плазма.

STUDY OF THE DAMAGEABILITY OF MATERIALS USING A PLASMA FOCUS DEVICE “VIKHR”

© Vladimir A. Gribkov¹, Irina V. Borovitskaya¹, Aleksandr S. Demin¹,
Sergey A. Maslyaev¹, Evgeny V. Morozov¹, Valery N. Pimenov^{1*},
Gennady G. Bondarenko², Anna I. Gaydar³

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the RAS; Leninsky pr. 49, Moscow, 119334, Russia;

*e-mail: pimval@mail.ru

² National Research University High School of Economics (HSE); ul. Myasnitskaya 20, Moscow, 101000, Russia;

e-mail: gbondarenko@hse.ru

³ Scientific Research Institute of Advanced Materials and Technologies; ul. Malaya Pionerskaya 12, Moscow, 115054, Russia;

e-mail: niipmt@mail.ru

Received November 21, 2018. Revised May 22, 2019. Accepted May 27, 2019.

The results of irradiation of metal (nickel alloy Inconel 718) and semiconductor (silicon single crystal) materials by helium ions and helium plasma pulsed beams using a plasma focus (PF) device “Vikhr” are presented. The damageability and radiation-thermal stability of the materials exposed to high-power pulsed helium ion beams of the working gas and high-temperature plasma have been studied and assessed in a wide range of the radiation power density (pulse duration 10^{-8} – 10^{-6} sec). Experiments showed that both materials exposed to “soft” irradiation ($q = 10^6$ – 10^7 W/cm²), which did not lead to complete surface melting, underwent the process of sputtering mainly in the areas containing mechanical defects. However, for each of the materials, local areas of melting of the surface layer are observed, which is associated with an irregular distribution of the particle density over the cross section of the radiation flux incident on the target sample. A thin film was found on the surface of both materials: SiO₂ oxide on a Si single crystal; and a film resulted from the interaction of the alloy components with residual gases in the PF chamber and chemical elements deposited earlier on the surface of Inconel 718 alloy. Irradiation in a “hard” mode ($q = 10^8$ – 10^9 W/cm²) with a large number of puls shots leads to melting and partial evaporation of the surface layer with the formation of a wave-like relief and microstructural defects such as ridges, craters, bubbles and microcracks after crystallization of the melt. A solidified surface layer becomes very brittle, easily separates from the non-melting Si base and breaks up into small particles like a powder. We have shown that after the beam-plasma treatment, the surface layer of silicon contains the elements occurred in other structural and functional materials located in the PF chamber. At each pulsed discharge, they are deposited on the irradiated surface of Si single crystal. Experiments and studies have also shown that a device “Vikhr” is promising for simulation of extreme conditions of exposing material to ionizing radiation, which are realized in thermonuclear devices with magnetic and inertial plasma confinement, as well as for creating more “soft” radiation regimes characteristic of the radiation fluxes of the space environment.

Keywords: plasma focus; damageability of materials; high-power pulsed flows; helium ions; helium plasma.

Введение

В настоящее время большой интерес вызывает проблема взаимодействия экстремальных энергетических потоков (ЭЭП) с веществом. Особенно остро она встала в связи с развитием термоядерной энергетики и работами по созданию установок термоядерного синтеза с двумя видами удержания плазмы — магнитным и инерциальным [1]. Кроме того, исследование взаимодействия ЭЭП частиц и излучений с материалом актуально для решения задач космического материаловедения и аэрокосмической техники (АКТ). Это связано с воздействием космической радиации различной природы (солнечных лучей, солнечного ветра и др.) на материалы и изделия, размещаемые снаружи космических аппаратов (КА), а также с влиянием атмосферы Земли на АКТ при прохождении ее с гиперзвуковыми скоростями.

Для моделирования экстремальных условий воздействия на материалы импульсных потоков

высокоэнергетичных ионов и электронов, высокотемпературной плазмы, рентгеновского, нейтронного и других излучений используют различные радиационные установки управляемого ядерного синтеза (УЯС) [2 – 6]. Хорошо зарекомендовали себя устройства типа плазменный фокус (ПФ) [7 – 10], каждое из которых в силу конструктивно-технологических особенностей имеет свою специфику в создании условий импульсного облучения образцов-мишеней. При этом «жесткие» режимы воздействия ионизирующих излучений близки к соответствующим режимам, генерируемым в установках УЯС с инерциальным и магнитным удержанием плазмы [11 – 14], а «мягкие» — моделируют взаимодействие космической радиации с материалами КА и АКТ [2, 3]. Как правило, плотности мощности потоков в широком интервале значений ($q = 10^6$ – 10^{12} Вт/см²) достигаются в одном импульсном разряде ПФ длительностью 10^{-8} – 10^{-6} с, генерирующем потоки горячей плазмы (температура до

1 кэВ), быстрых электронов и ионов (энергия $\sim 0,1 - 1,0$ МэВ), а также рентгеновского и нейтронного излучений.

Цель работы — исследование повреждаемости материалов с помощью установки ПФ «Вихрь» как в «жестком» режиме импульсного пучково-плазменного облучения, характерном для установок УЯС, так и в значительно более «мягком» режиме, близком к условиям воздействия на объект космических радиационных потоков.

Условия облучения, материалы и методы исследования

Образцы-мишени облучали с использованием установки ПФ «Вихрь» (рис. 1) (напряжение батареи конденсаторов — до $U = 15$ кВ, емкость — $C = 28$ мкФ, энергия — $E \sim 3,15$ кДж). В качестве рабочего газа применяли гелий (давление гелия в рабочей камере $P_{\text{He}} \approx 230$ Па).

Исследовали образцы монокристаллического кремния, выращенного в направлении [111] (имели форму пластины диаметром 28,5 и толщиной 2,6 мм), и сплава на основе никеля Инконель 718 (размер $20 \times 15 \times 1$ мм). В исходном состоянии в образцах кремния содержание примесных элементов составляло, % масс.: С — до $\sim 0,3$, О — до $\sim 0,1$. Химический состав сплава Инконель 718, % масс.: Ni — 53,0; Cr — 19,0; Fe — 17,0; Nb — 5,40; Mo — 3,30; Ti — 1,0; Al — 1,0; Si — 0,3.

Исследуемые образцы размещали в катодной области рабочей камеры ПФ нормально к падающему потоку энергии (см. рис. 1). Расстояние от анода ПФ до поверхности образца-мишени составляло $L = 7,5$ см, плотность мощности излучения в каждом импульсном воздействии — $q \approx 10^7$ Вт/см², длительность импульса плазменного воздействия — $\tau_{\text{пл}} \approx 100$, а потока быстрых ионов гелия — $\tau_{\text{би}} \approx 20$ нс. Потоки высокотемпературной плазмы имели начальную температуру $T_{\text{пл}} \leq 1,0$ кэВ, скорость $v_{\text{пл}} \sim 2 \cdot 10^7$ см/с и плотность у поверхности мишени $n_{\text{пл}} \approx 10^{17}$ см⁻³, пучки быстрых ионов гелия — энергетический пик $E_{\text{би макс}} \approx 0,1$ МэВ. Каждый импульс энергии воздействовал на мишень в момент, когда она находилась практически при комнатной температуре.

Число импульсных воздействий ионов гелия (ИГ) и гелиевой плазмы (ГП) на образец-мишень

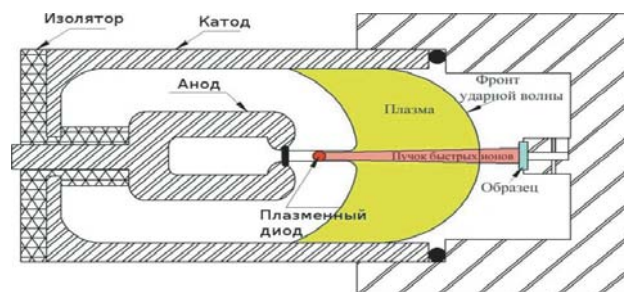


Рис. 1. Схема облучения образца-мишени в установке ПФ «Вихрь»

Fig. 1. Scheme of the target sample irradiation in a PF device “Vikhr”

из никелевого сплава составляло $N = 50$. Плотность мощности импульсных потоков подбирали таким образом, чтобы температура облучаемой поверхности, которая резко увеличивалась в момент воздействия импульса энергии, максимально приближалась к температуре плавления сплава, но не достигала порога его плавления.

Параметры облучения кремниевой пластины представлены в таблице. Испытания проводили в «мягком» ($q = 10^6 - 10^7$ Вт/см², $N = 5$) и в более «жестком» ($q = 10^8 - 10^9$ Вт/см², $N = 45$) режимах облучения. До и после каждой серии экспериментов образец взвешивали для определения изменения его массы и оценки средней толщины удаленного поверхностного слоя (ПС) за один импульсный разряд.

Образцы исследовали методами оптической и растровой сканирующей электронной микроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии, для чего использовали оптический микроскоп Neophot-32 и атомно-эмиссионный спектрометр тлеющего разряда GDS-850.

Результаты и их обсуждение

Сплав Инконель 718. На рис. 2 представлен участок микроструктуры поверхности сплава Инконель 718 после воздействия на него потоков ИГ и ГП в «мягком» режиме облучения.

Как показал анализ, хотя общего расплавления ПС не фиксировали, но при каждом импульсном воздействии потоков энергии (помимо нагрева ПС) происходило распыление поверхности ионами рабочего газа (преимущественно по

Параметры облучения кремниевой пластины потоками ИГ и ГП

The parameters of the silicon plate irradiation with helium ions (HI) and helium plasma (HP)

Плотность мощности излучения q , Вт/см ²	Число импульсных разрядов N	Расстояние от пластины кремния до анода L , см	Длительность импульсного воздействия τ , нс	
			ИГ	ГП
$10^6 - 10^7$	5	8	20	100
$10^8 - 10^9$	45	4	20	100

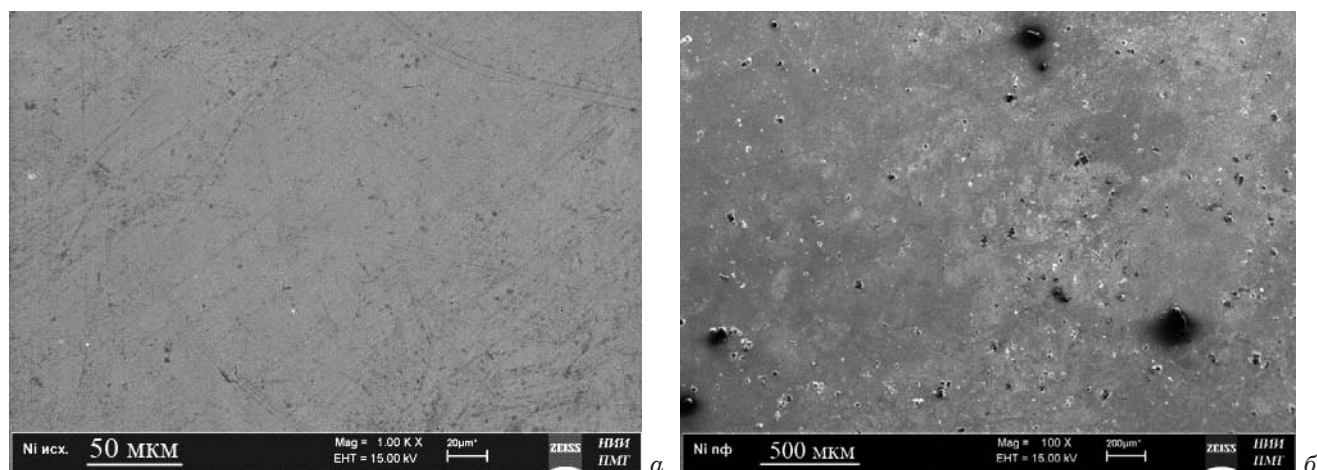


Рис. 2. Микроструктура поверхности сплава Инконель 718 в исходном состоянии (а) и после воздействия ИГ и ГП при $q \approx 10^7$ Вт/см², $N = 50$ (б)

Fig. 2. The surface microstructure of Inconel 718 alloy in the initial state (a) and after exposure to helium ions and helium plasma at $q \approx 10^7$ W/cm², $N = 50$ (b)

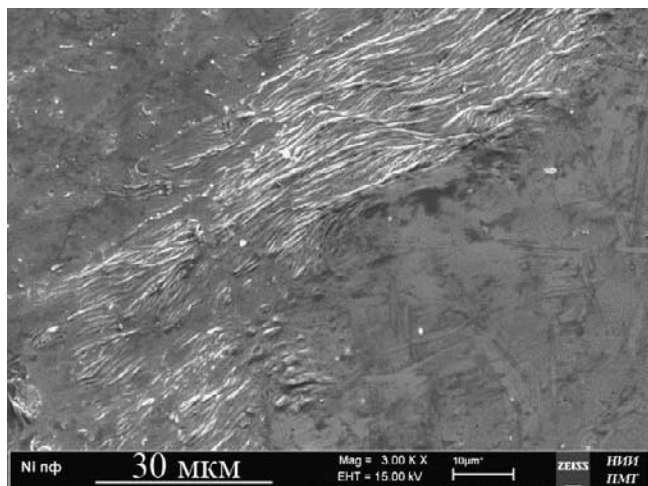


Рис. 3. Микроструктура участка локального плавления поверхности сплава Инконель 718 после облучения ИГ и ГП в «мягком» режиме ($q \approx 10^7$ Вт/см², $N = 50$)

Fig. 3. Microstructure of the area of local melting on the surface of Inconel 718 alloy after irradiation with 50 pulses of HI and HP in the soft mode ($q \approx 10^7$ W/cm², $N = 50$)

границам зерен). Этот процесс в сочетании с имплантацией в материал ИГ способствовал увеличению размера пор, содержащихся в исходном сплаве.

В то же время на облученной поверхности образца-мишени наблюдали локальные участки формирования жидкой фазы с последующей быстрой кристаллизацией расплава, на что указывает их волнообразный рельеф (рис. 3).

Очевидно, что расплавление таких локальных участков при данном режиме облучения происходило благодаря температурным флуктуациям вследствие неоднородного распределения плотности частиц по сечению радиационного по-

тока, падающего на образец-мишень. Характер локального оплавления сплава («мелкая рябь») позволяет предположить, что на его поверхности присутствует тонкая пленка. Она возникает, по-видимому, в результате взаимодействия компонентов сплава с остаточными газами камеры ПФ и химическими элементами, испаренными в процессе предыдущих импульсных разрядов с конструкционных и функциональных узлов камеры и осажденными на ее внутреннюю поверхность.

Вообще рельеф поверхности металлических материалов, оплавленной плазменно-пучковым воздействием, после затвердевания расплава с высокой скоростью ($\sim 10^7 - 10^8$ град/с) обычно имеет волнообразную форму, состоящую из гребней и впадин, и в зависимости от материала и режима облучения содержит блистеры, поры, кратеры, каплевидные фрагменты и др. [10, 16]. Судя по дисперсному характеру волн, наблюдаемых в зонах локального плавления облученного сплава (см. рис. 3), можно полагать, что в этих областях происходило плавление не тонкой пленки, а находящегося под ней ПС материала. Последующее затвердевание жидкой фазы из-за различия коэффициентов термического расширения пленки и «подложки» способствовало «сморщиванию» пленки и образованию «ряби».

Монокристалл кремния. При облучении пластины монокристаллического кремния потоками ИГ и ГП в «мягком» режиме ($q = 10^6 - 10^7$ Вт/см², $N = 5$) оплавления поверхности не фиксировали, но наблюдали распыление ПС, разогретого импульсным воздействием энергии до температуры, близкой к температуре плавления $T_{пл}$. Наиболее интенсивно этот процесс проходил в центральной зоне пластины под действием по-

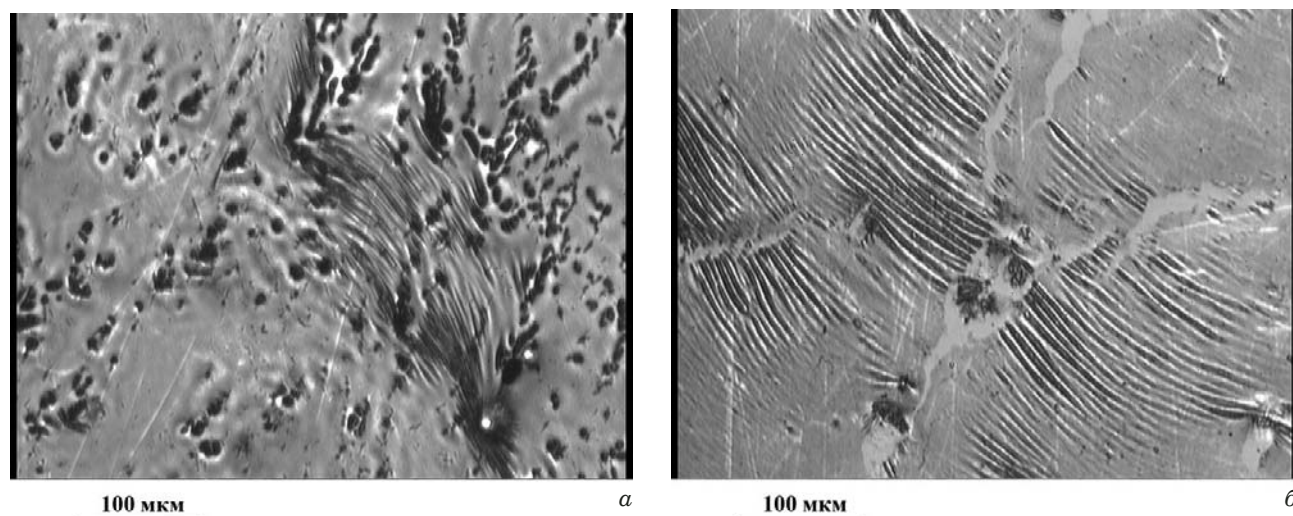


Рис. 4. Микроструктура поверхности монокристаллического кремния после облучения в «мягком» режиме ($q = 10^6 - 10^7$ Вт/см², $N = 5$) с оплавлением поверхности на локальных участках с повышенной пористостью (а) и волнообразным рельефом (б)

Fig. 4. The surface microstructure of Si single crystal after irradiation in the soft mode ($q = 10^6 - 10^7$ W/cm², $N = 5$) and melting of the local surface areas: *a* — the area of increased porosity; *b* — the area of wavelike relief

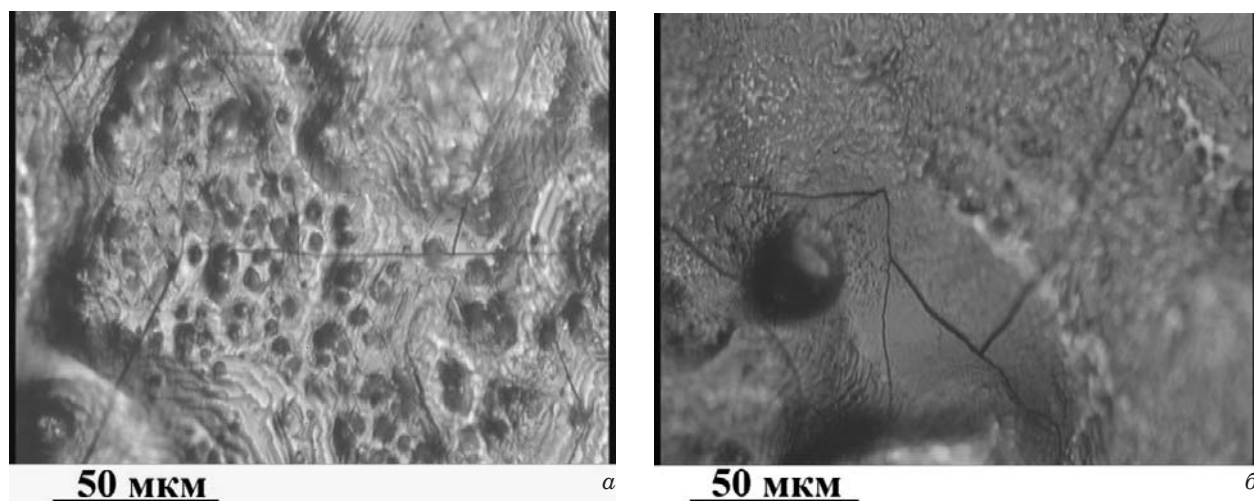


Рис. 5. Микроструктуры участков поверхности облученного монокристалла Si ($q = 10^8 - 10^9$ Вт/см², $N = 45$) с зонами, содержащими наплывы, пузыри, кратеры (а) и микротрещины (б)

Fig. 5. Microstructure of the surface areas of irradiated Si single crystal ($q = 10^8 - 10^9$ W/cm², $N = 45$) containing: *a* — alluviums, bubbles, craters; *b* — microcracks

тока ИГ преимущественно в областях, содержащих механические дефекты, созданные на предварительной стадии подготовки образцов (в зоне царапин, микропор и др.).

На рис. 4 представлен образец монокристалла после облучения с оплавлением поверхности на отдельных участках (подобно сплаву Инконель 718).

Видно, что поры образовались в зоне механических дефектов как результат распыления поверхности и вследствие имплантации в материал ИГ [17]. В то же время волнообразный рельеф свидетельствует о локальном плавлении ПС

в процессе облучения. Наблюдаемая мелкодисперсная «рябь», как и в случае сплава Инконель 718 (см. рис. 3), указывает на присутствие на поверхности тонкой пленки (вероятно, оксида SiO₂). Можно предположить, что при пучково-плазменном воздействии на пластину кремния в локальных областях под твердой пленкой SiO₂ происходило плавление чистого кремния (он имеет более низкую температуру плавления, чем SiO₂ [18]), сверхбыстрое затвердевание которого привело к деформационному «сморщиванию» тонкой оксидной пленки с образованием «ряби».

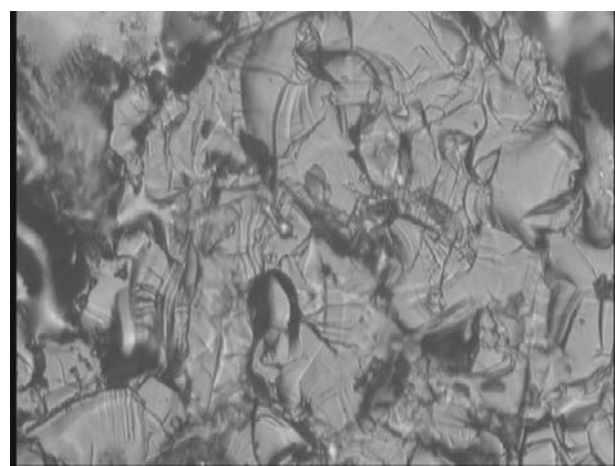


Рис. 6. Микроструктура участка поверхности кремниевой пластины, облученной ИГ и ГП ($q = 10^8 - 10^9$ Вт/см², $N = 45$) после удаления порошкообразного ПС

Fig. 6. Microstructure of the surface of Si plate irradiated with 45 pulses of HI and HP ($q = 10^8 - 10^9$ W/cm², $N = 45$) after removing the powder surface layer

Облучение образца потоками ИГ и ГП в более «жестком» режиме ($q = 10^8 - 10^9$ Вт/см², $N = 45$) ведет к полному расплавлению ПС вместе с пленкой SiO₂ и образованию на поверхности волнообразного рельефа и микроструктурных дефектов типа наплывов, кратеров, пузырей и микротрещин (рис. 5).

Убыль массы кремниевой мишени составила $\Delta m \approx 0,008$ г. При этом при максимальном удалении образца от анода ПФ ($L = 8$ см) основное испарение наблюдали в центральной области пластины — в зоне воздействия ионного пучка, так как в этом случае его плотность потока энергии примерно на порядок превышала плотность потока энергии от плазмы.

Отметим, что после облучения монокристалла кремния потоками ИГ и ГП высокой плотности мощности с большим числом импульсных воздействий ($N = 45$) многократно расплавленный и затвердевший с высокой скоростью ($10^7 - 10^8$ град/с) ПС становился очень хрупким. В отличие от металлических материалов он легко отделялся от несплавившейся кремниевой основы и распадался на мелкие (порошкообразные) частицы. Это связано с тем, что имплантация в материал ИГ способствовала их коагуляции в пузыри (блистеры) и образованию в ПС множества микропор, а действие термических напряжений, возникающих на стадии охлаждения расплава после каждого импульсного воздействия, приводило к формированию у поверхности монокристалла микротрещин и растрескиванию ПС.

На рис. 6 представлена микроструктура участка облученной поверхности пластины после удаления порошкообразного ПС, образованного

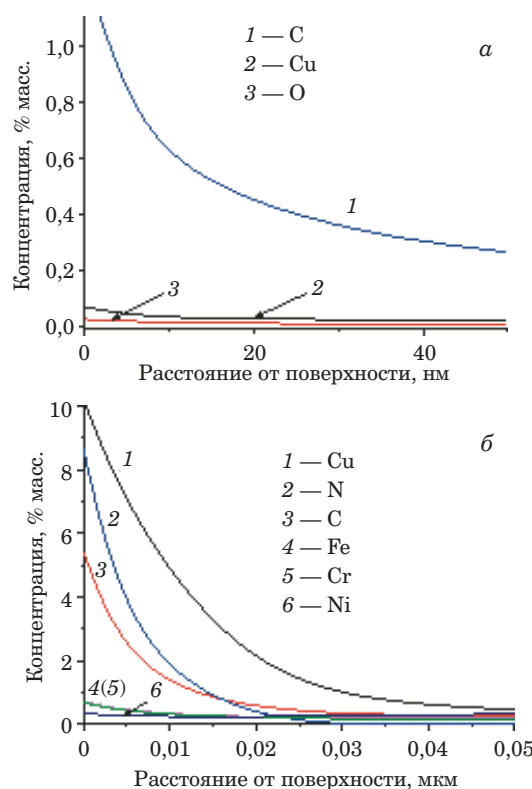


Рис. 7. Распределение элементов по глубине пластины кремния в исходном состоянии (а) и после расплавления ПС потоками ИГ и ГП в центре зоны облучения (б) (кривые распределения Fe (4) и Cr (5) практически совпадают)

Fig. 7. Distribution of the elements in depth of the silicon plate in the initial state (a) and after HI and HP induced melting of the surface layer in the center of irradiation zone (b) [Fe (4) and Cr (5) distribution curves almost coincide]

импульсным воздействием потоков ИГ и ГП в «жестком» режиме облучения. Видно, что поверхность мелкокристаллическая и содержит множество микротрещин.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии определяли распределения концентраций элементов в тонких ПС пластины кремния в исходном состоянии и после облучения в режиме полного расплавления облучаемой поверхности (рис. 7).

Получили, что если в исходном состоянии основные примесные элементы, которые содержались в ПС монокристалла кремния, — С, О и Cu, то после пучково-плазменной обработки — это (помимо С и Cu) N, Fe, Cr и Ni. Очевидно, что в процессе эрозии поверхности кислород удаляется из ПС вместе с испаряемой пленкой оксида SiO₂. Вместе с тем Fe, Cr и Ni входят в состав конструкционных и функциональных материалов, присутствующих в камере ПФ, и после испарения при каждом импульсном разряде под действием потоков ИГ и ГП осаждаются на облучаемую поверхность монокристалла. Медь, из которой изготовлен анод установки, осаждается на ту же по-

верхность образца-мишени после испарения высокоэнергичным пучком электронов [9 – 11].

После облучения также существенно возросли концентрации С и N в ПС монокристалла кремния (см. рис. 7). Эти элементы, по-видимому, присутствовали в составе рабочего газа установки (как примеси) и могли проникать в ПС в процессе имплантации в него ИГ. Этот эффект представляет большой интерес для дальнейшего изучения, поскольку пленки карбонитрида кремния обладают целым рядом важных для практического применения физико-химических свойств (высокими твердостью, теплопроводностью, термостойкостью, устойчивостью к окислению и др.).

Заключение

С использованием установки ПФ «Вихрь» исследовали повреждаемость металлического (сплав Инконель 718) и полупроводникового (монокристалл кремния) материалов мощными импульсными потоками ИГ и ГП с длительностью импульса в наносекундном диапазоне. У обоих материалов в «мягком» режиме облучения ($q = 10^6 - 10^7$ Вт/см²), не приводящем к оплавлению поверхности, наблюдали распыление преимущественно на тех участках, которые содержали механические дефекты. При этом локальные зоны оплавления ПС материалов позволили выявить наличие более тугоплавких тонких пленок на поверхности.

Более «жесткий» режим облучения ($q = 10^8 - 10^9$ Вт/см²) с большим числом импульсных воздействий в случае монокристалла кремния приводил к плавлению и частичному испарению ПС с образованием после кристаллизации расплава волнообразного рельефа и микроструктурных дефектов типа наплывов, кратеров, пузырей и микротрещин. Затвердевший ПС становился очень хрупким, легко отделялся от неплавившейся кремниевой основы и распадался на мелкие порошкообразные частицы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что установка ПФ «Вихрь» эффективна для моделирования экстремальных условий воздействия ионизирующих излучений на материал. Она также может применяться для создания более «мягких» режимов облучения, характерных для радиационных потоков, действующих на внешние поверхности АКТ.

Финансирование

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Субботин М. Л., Курбатов Д. К., Филимонова Е. А. Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире / ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2010. Вып. 3. С. 55 – 74.
2. Белоус А. И., Солодуха В. А., Шведов С. В. Космическая электроника. — М.: Техносфера, 2015. — 488 с.
3. Безродных И. П., Тютнев А. П., Семенов В. Т. Радиационные эффекты в космосе. Ч. 3. Влияние ионизирующего излучения на изделия электронной техники. — М.: АО «Корпорация ВНИИЭМ», 2017. — 64 с.
4. Garkusha I. E., Burdakov A. V., Ivanov I. A., Kruglyakov E. P., et al. Plasma surface interaction during ITER transient events simulation with QSPA Kh-50 and Gold-3 Facilities / Problems of atomic science and technology. Ser. Plasma Physics. 2008. N 6. P. 58 – 60.
5. Zhitlukhin A., Klimov N., Landman I., Linke J., Loarte A., Merola M., et al. Effects of ELMs on ITER divertor armour materials / J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 363 – 365. P. 301 – 308.
6. Bolt H., Barabash V., Krauss W., Linke J., Neu R., Suzuki S., Yoshida N. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors / J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 329 – 333. P. 66 – 73.
7. Bernard A., Bruzzone H., Choi P., Chuaqui H., Gribkov V., Herrera J., Hirano K., Krejci A., Lee S., et al. Scientific status of plasma focus research / J. Moscow Phys. Soc. 1998. N 8. P. 93 – 170.
8. Gribkov V., Banaszak A., Bienkowska B., Dubrovsky A., Ivanova-Stanik I., Jakubowski L., et al. Plasma dynamics in the PF-1000 device under full-scale energy storage: II, Fast electron and ion characteristics versus neutron emission parameters and gun optimization perspectives / J. Phys. D. Appl. Phys. 2007. N 40. P. 3592 – 3607. doi: 10.1088/0022-3727/40/12/008.
9. Gribkov V. A. Physical processes taking place in dense plasma focus devices at the interaction of hot plasma and fast ion streams with materials under test / Plasma Phys. Control. Fusion. 2015. Vol. 57. N 6. doi: 10.1088/0741-3335/57/6/065010.
10. Pimenov V. N., Maslyayev S. A., Ivanov L. I., Dyomina E. V., Gribkov V. A., Dubrovsky A. V., Scholz M., et al. Surface and bulk processes in materials induced by pulsed ion and plasma beams at Dense Plasma Focus devices / Nukleonika. 2006. Vol. 51. N 1. P. 71 – 78.
11. Иванов Л. И., Пименов В. Н., Грибков В. А. Взаимодействие мощных импульсных потоков энергии с материалами / ФХОМ. 2009. № 1. С. 23 – 37.
12. Krauz V., Mitrofanov K., Scholz M., Paduch M., Karpinski L., Zielinska E., Kubes P. Experimental study of the structure of the plasma-current sheath on the PF-1000 facility / Plasma Phys. Control. Fusion. 2012. Vol. 54. N 22. 025010.
13. Kubes P., Klir D., Paduch M., Pisarczyk T., Scholz M., et al. Characterization of the neutron production in the modified MA plasma focus / IEEE Trans. Plasma Sci. PS-40. 2012. P. 1075 – 1081.
14. Cicuttin A., Crespo M., Gribkov V., Niemela J., Tuniz C., Zanolli C., et al. Experimental results on the irradiation of nuclear fusion relevant materials at the dense plasma focus “Bora” device / Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. 063037. doi: 10.1088/0029-5515/55/6/063037.
15. Боровицкая И. В., Грибков В. А., Григорович К. В., Демин А. С., Масляев С. А., Морозов Е. В., Пименов В. Н., Спрыгин Г. С., Цепелев А. Б., Гусаков М. С., Логачев И. А., Бондаренко Г. Г., Гайдар А. И. Воздействие импульсных потоков ионов гелия и гелиевой плазмы на сплав Инконель 718 / Металлы. 2018. Вып. 9. С. 826 – 834. doi: 10.1134/S0036029518090057.
16. Gribkov V., Paduch M., Zielinska E., Demin A., Demina E., Kazilin E., Latyshev S., Maslyayev S., Morozov E., Pimenov V. Comparative analysis of damageability produced by powerful pulsed ion/plasma streams and laser radiation on the plasma-facing W samples / Radiation Physics and Chemist-

ry. 2018. Vol. 150. P 20 – 29. doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.03.020.

17. **Бондаренко Г. Г.** Радиационная физика, структура и прочность твердых тел. — М.: Лаборатория знаний, 2016. — 462 с.
18. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

REFERENCES

1. **Subbotin M. L., Kurbatov D. K., Filimonova E. A.** Worldwide review of studies of demonstration fusion power reactors / VANT. Ser. Termoyad. Sintez. 2010. Issue 3. P 55 – 74 [in Russian].
2. **Belous A. I., Soloduha V. A., Shvedov S. V.** Space electronics. — Moscow: Tekhnosfera, 2015. — 488 p. [in Russian].
3. **Bezrodnykh I. P., Tyutnev A. P., Semenov V. T.** Radiation effects in space. Part 3. The effect of ionizing radiation on electronic products. — Moscow: AO "Korporatsiya VNIIE", 2017. — 64 p. [in Russian].
4. **Garkusha I. E., Burdakov A. V., Ivanov I. A., Kruglyakov E. P., et al.** Plasma surface interaction during ITER transient events simulation with QSPA Kh-50 and Gold-3 Facilities / Problems of atomic science and technology. Ser. Plasma Physics. 2008. N 6. P 58 – 60.
5. **Zhitlukhin A., Klimov N., Landman I., Linke J., Loarte A., Merola M., et al.** Effects of ELMs on ITER divertor armour materials / J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 363 – 365. P 301 – 308.
6. **Bolt H., Barabash V., Krauss W., Linke J., Neu R., Suzuki S., Yoshida N.** Materials for the plasma-facing components of fusion reactors / J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 329 – 333. P 66 – 73.
7. **Bernard A., Bruzzone H., Choi P., Chuaqui H., Gribkov V., Herrera J., Hirano K., Krejci A., Lee S., et al.** Scientific status of plasma focus research / J. Moscow Phys. Soc. 1998. N 8. P 93 – 170.
8. **Gribkov V., Banaszak A., Bienkowska B., Dubrovsky A., Ivanova-Stanik I., Jakubowski L., et al.** Plasma dynamics in the PF-1000 device under full-scale energy storage: II. Fast electron and ion characteristics versus neutron emission parameters and gun optimization perspectives / J. Phys. D. Appl. Phys. 2007. N 40. P 3592 – 3607. doi: 10.1088/0022-3727/40/12/008.
9. **Gribkov V. A.** Physical processes taking place in dense plasma focus devices at the interaction of hot plasma and fast ion streams with materials under test / Plasma Phys. Control. Fusion. 2015. Vol. 57. N 6. doi: 10.1088/0741-3335/57/6/065010.
10. **Pimenov V. N., Maslyayev S. A., Ivanov L. I., Dyomina E. V., Gribkov V. A., Dubrovsky A. V., Scholz M., et al.** Surface and bulk processes in materials induced by pulsed ion and plasma beams at Dense Plasma Focus devices / Nukleonika. 2006. Vol. 51. N 1. P 71 – 78.
11. **Ivanov L. I., Pimenov V. N., Gribkov V. A.** Interaction of power pulsed fluxes of energy with materials / Fiz. Khim. Obrab. Mater. 2009. N 1. P 23 – 37 [in Russian].
12. **Krauz V., Mitrofanov K., Scholz M., Paduch M., Karpinski L., Zielinska E., Kubes P.** Experimental study of the structure of the plasma-current sheath on the PF-1000 facility / Plasma Phys. Control. Fusion. 2012. Vol. 54. N 22. 025010.
13. **Kubes P., Klir D., Paduch M., Pisarczyk T., Scholz M., et al.** Characterization of the neutron production in the modified MA plasma focus / IEEE Trans. Plasma Sci. PS-40. 2012. P 1075 – 1081.
14. **Cicuttin A., Crespo M., Gribkov V., Niemela J., Tuniz C., Zanolli C., et al.** Experimental results on the irradiation of nuclear fusion relevant materials at the dense plasma focus "Bora" device / Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. 063037. doi: 10.1088/0029-5515/55/6/063037.
15. **Borovitskaya I. V., Gribkov V. A., Grigorovich K. V., Demin A. S., Maslyayev S. A., Morozov E. V., Pimenov V. N., Sprygin G. S., Zepelev A. B., Gusakov M. S., Logachev I. A., Bondarenko G. G., Gaydar A. I.** Effect of pulsed helium ion fluxes and helium plasma on the inconel 718 alloy / Metally. 2018. Issue 9. P 826 – 834. doi: 10.1134/S0036029518090057 [in Russian].
16. **Gribkov V., Paduch M., Zielinska E., Demin A., Demina E., Kazilin E., Latyshev S., Maslyayev S., Morozov E., Pimenov V.** Comparative analysis of damageability produced by powerful pulsed ion/plasma streams and laser radiation on the plasma-facing W samples / Radiation Physics and Chemistry. 2018. Vol. 150. P 20 – 29. doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.03.020.
17. **Bondarenko G. G.** Radiation physics, structure and strength of solids. — Moscow: Laboratoria znaniy, 2016. — 462 p. [in Russian].
18. Physical values. Handbook / Grigoryev I. S., Meylikhov E. Z., eds. — Moscow: Energoatomizdat, 1991. — 1232 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42>

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

© Павел Валерьевич Андреев*, Ксения Евгеньевна Сметанина,
Евгений Андреевич Ланцев

Национальный исследовательский нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского; Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23; *e-mail: andreev@phys.unn.ru

*Статья поступила 24 ноября 2018 г. Поступила после доработки 22 мая 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Представлены результаты исследований качественного и количественного фазового состава порошковых и твердых керамических поликристаллических образцов системы α -WC/W₂C. Испытания проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Порошковые образцы (нанопорошки) получены методом плазмохимического синтеза из оксида вольфрама и углеводорода. Высокоплотная мелкозернистая структура в керамике сформирована методом электроимпульсного плазменного спекания исходных промышленных микрокристаллических порошков α -WC (AlfaAesar). Приведены оптимальные режимы рентгеновской съемки образцов керамик на основе карбида вольфрама. В связи с отсутствием эталонов исходных кристаллических фаз (WC и W₂C) количественный фазовый анализ проводили на основе метода корундовых чисел (вместо метода калибровочной кривой). При этом необходимые количественные соотношения рассчитывали с помощью структурных параметров корунда α -Al₂O₃ и фаз α -WC, W₂C. На основе результатов определения повторяемости значений интенсивностей выбирали оптимальные время экспозиции и ширину приемной щели детектора дифрагированных рентгеновских лучей. Исследование влияния качества подготовки образцов на чувствительность качественного рентгеновского фазового анализа показало целесообразность шлифования поверхности твердых керамических образцов и предварительного полирования их алмазной пастой (размер зерна не менее 5/3 мкм). Проведена оценка точности количественного фазового анализа для исследуемых порошковых и спеченных керамических образцов. Послойный фазовый анализ керамической заготовки выявил в поверхностном слое наличие преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры) и отсутствие примесной фазы W₂C. Оценена чувствительность метода рентгеновского фазового анализа к содержанию фазы α -W₂C в нанопорошках монокрибида вольфрама.

Ключевые слова: карбид вольфрама; нанопорошки; мелкозернистая керамика; рентгеновский фазовый анализ; метод корундовых чисел; электроимпульсное плазменное спекание; преимущественная ориентация кристаллитов.

STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF FINE-GRAINED TUNGSTEN CARBIDE BASED CERAMIC MATERIALS BY X-RAY PHASE ANALYSIS

© Pavel V. Andreev*, Ksenia E. Smetanina, Evgeny A. Lantsev

Lobachevsky State University; Gagarina pr. 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russia; e-mail: *andreev@phys.unn.ru

Received November 24, 2018. Revised May 22, 2019. Accepted May 27, 2019.

The results of X-ray diffraction analysis of qualitative and quantitative phase composition of powder and solid polycrystal samples of the system α -WC/W₂C are presented. Powder (nanopowder) samples were obtained by plasmachemical synthesis from tungsten oxide and hydrocarbon. High-density fine-grained structure of ceramics was formed by electropulse plasma sintering (spark plasma sintering) of initial industrial α -WC powders (AlfaAesar). Experimental data were obtained on a Shimadzu XRD-7000 X-ray diffractometer (CuK α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). The optimal modes of X-ray shooting of the ceramic samples based on tungsten carbide are presented. In the absence of reference standards for initial crystalline phases (WC and W₂C), quantitative phase analysis was carried out using the reference intensity ratio (RIR) or corundum number (instead of the method of calibration curve). The required quantitative ratios were calculated using the structural parameters of corundum α -Al₂O₃ and phases α -WC, W₂C. The results of determining the repeatability of the intensity values were used to select the optimal exposure time and width of the receiving slit of the detector of diffracted X-rays. Study of the effect of the quality of sample prepara-

tion on the sensitivity of qualitative X-ray phase analysis showed the feasibility of grinding of the surface of solid ceramic samples and their pre-polishing with a diamond paste (grain size not less than $5/3\ \mu\text{m}$). The accuracy of quantitative phase analysis of powder and sintered ceramic samples was evaluated. The layer-by-layer phase analysis of the ceramic preform revealed a preferential crystallite orientation (texture) in the surface layer and the absence of the impurity phase W_2C . The sensitivity of X-ray phase analysis to the content of $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ phase in nanopowders of tungsten monocarbide has been estimated.

Keywords: tungsten carbide; nanopowders; fine-grained ceramics; X-ray diffraction analysis; reference intensity ratio (RIR) (corundum number); spark plasma sintering; preferred orientation of crystallites.

Введение

Карбид вольфрама удачно сочетает в себе повышенные физические и механические характеристики (высокие температуру плавления и твердость, низкий коэффициент термического расширения), что делает задачу разработки сверхпрочных конструкционных керамик на его основе весьма актуальной [1].

Для обеспечения улучшенных физико-механических свойств керамики на основе карбида вольфрама необходимо сформировать в ней высокоплотную мелкозернистую структуру. Один из наиболее эффективных способов ее получения — метод высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошковых материалов. Метод основан на быстром нагреве порошкового материала за счет пропуска последовательных миллисекундных импульсов тока большой мощности через токопроводящую графитовую пресс-форму [2 – 4].

Отметим, что в ряде случаев исходные порошки — многофазные поликристаллические системы W-C [4 – 6]. Присутствие в них частиц второй фазы, состав которых отличен от монокарбида вольфрама $\alpha\text{-WC}$, отрицательно сказывается на физико-механических свойствах спеченной керамики (снижаются трещиностойкость, прочность на изгиб, износостойкость и др.) [1, 4, 5, 7]. Кроме того, монокарбид вольфрама обладает очень узкой областью устойчивости (гомогенности) на диаграмме W-C [8], вследствие чего фазовый состав керамики может меняться непосредственно в процессе ЭИПС [4, 5].

Фазовый состав мелкозернистых керамик на основе карбида вольфрама обычно исследуют методом рентгеновского фазового анализа (РФА). Традиционно полуколичественный анализ проводят либо по методу Ритвельда с моделированием экспериментальной дифрактограммы и использованием метода наименьших квадратов для уточнения, либо по методу внутреннего стандарта и его всевозможных модификаций с применением известных данных из специализированных банков (например, PDF-2,4) [4, 9]. При этом погрешность при определении количественного фазового состава составляет $\geq 1\%$ масс. (метод Ритвельда).

Метод Ритвельда в случае неоднородности размеров кристаллитов исходных порошков, приводящей к усложнению описания профиля рентгеновских пиков, неэффективен, что отражается в высоких значениях факторов недостоверности. Прямой метод внутреннего стандарта требует наличия калибровочных стандартов, а значит, и эталонов исходных кристаллических фаз, которые не всегда возможно получить (как, например, чистый порошок фазы $\alpha\text{-W}_2\text{C}$). Поэтому использовали метод корундовых чисел, при котором в качестве внутреннего стандарта выступает $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а калибровочными параметрами служат смоделированные дифрактограммы исследуемых кристаллических фаз.

Чувствительность и точность РФА зависят от качественного состава образца и качества съемки, на которое, в свою очередь, влияют условия съемки и способ подготовки образца. Особую важность это приобретает при РФА нанопорошковых композиций и мелкозернистых керамик, отличительная особенность которых — уширение и уменьшение интенсивности рентгеновских пиков [4, 5, 9].

Цель работы — исследование фазового состава нанопорошковых композиций на основе карбида вольфрама и готового мелкозернистого керамического изделия, спеченного из микронных порошков, методом РФА.

Материалы, оборудование и методики

Исследовали нанопорошки карбида вольфрама различного фазового состава, полученные методом плазмохимического синтеза из оксида вольфрама и углеводорода в струе восстановительного газа и последующего низкотемпературного печного синтеза (восстановительного отжига в водороде) [5, 6, 9]. Режимы синтеза выбирали таким образом, чтобы обеспечить присутствие в образцах фазы моно- ($\alpha\text{-WC}$) и полукарбида ($\alpha\text{-W}_2\text{C}$) вольфрама.

Исследуемые керамические образцы диаметром 20 и толщиной 5 мм получали методом ЭИПС в вакууме при температуре $1625\text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $V = 50\text{ }^\circ\text{C/мин}$, величина приложенного давления $P = 60\text{ МПа}$) из микронных

порошков. Средний размер зерна в керамике составлял 1 мкм (как и средний размер частиц карбида вольфрама в исходном порошке), плотность — 15,608 г/см³ (98,97 % от теоретической плотности монокарбида вольфрама).

РФА проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-700 (Япония) (CuK α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, геометрия Брэгга — Брэнтанго с неподвижным образцом, ориентация гониометра — вертикальная), ЭИПС керамик — на установке Dr. Sinter model SPS-625 (Япония).

При количественном фазовом анализе использовали метод корундовых чисел [10] с применением интегральных интенсивностей дифракционных максимумов. Отличие от классического метода корундовых чисел заключалось в том, что «корундовые числа» для фаз рассчитывали по избранным аналитическим пикам. Главный критерий при выборе аналитических пиков — их уединенность от пиков других фаз.

«Корундовые числа» рассчитывали аналитически, моделируя порошковые дифрактограммы исследуемых фаз (α -WC и α -W₂C) и корунда (α -Al₂O₃) по структурным параметрам кристаллических фаз (массовому коэффициенту поглощения, коэффициентам для аппроксимации атомного фактора [11], параметрам элементарной ячейки, плотности вещества, координатам атомов и др.). Необходимые теоретические значения «корундовых чисел» получали как соотношения интенсивностей аналитических пиков исследуемой фазы и корунда при их массовом соотношении 1:1.

Для i -й фазы интенсивность пика с индексами hkl выражается следующим образом:

$$I(hkl)_i = k \frac{I_0}{\mu} \left(v \frac{|F_{hkl}|^2}{V_c} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} p_{hkl} \right)_i,$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка; μ — линейный коэффициент поглощения; v — объемная доля; F — структурная амплитуда; V_c — объем элементарной ячейки; θ — брэгговский угол; p_{hkl} — фактор повторяемости; k — коэффициент, не зависящий от образца и индексов пика.

Структурные файлы заимствовали из банка неорганических структур ICSD: α -WC (ICSD № 5212), α -W₂C (ICSD № 619097), α -Al₂O₃ (ICSD № 31547). Относительное корундовое число составляло $I_{cor}(W_2C)/I_{cor}(WC) = 1,407$.

Погрешности количественного фазового анализа рассчитывали по стандартным формулам математической статистики как для косвенных измерений, выполненных на основании погрешностей определения относительных интегральных интенсивностей рентгеновских пиков. Случайную погрешность определения относи-

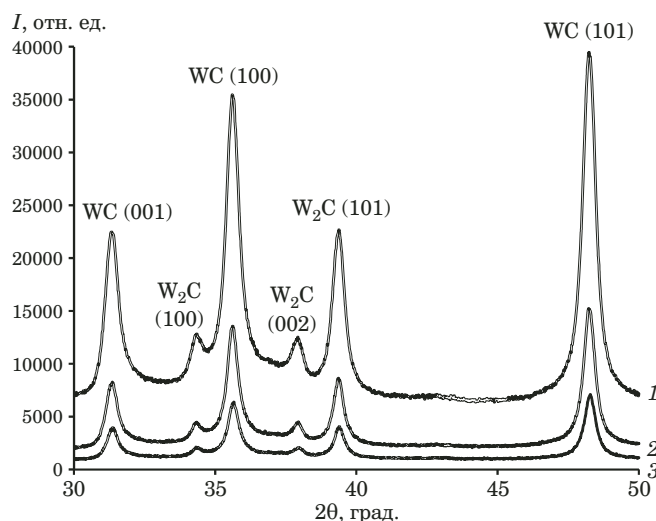


Рис. 1. Дифрактограммы порошкового образца карбида вольфрама, полученные при «режиме широкой щели» (1) и щелях 0,15 (2) и 0,3 мм (3) (время экспозиции — 3 с, шаг сканирования — 0,02°)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of tungsten carbide powder sample obtained for different width of receiving slits (exposure time — 3 sec, scanning step — 0.02°): 1 — “a wide slit mode,” 2 — 0.15 mm slit, 3 — 0.3 mm slit

тельных интегральных интенсивностей рентгеновских пиков также оценивали традиционными методами на основании данных нескольких экспериментов (не менее трех).

Результаты и их обсуждение

Режимы испытаний выбирали на основе определения оптимального диапазона сканирования углов, времени экспозиции и системы щелей. Учитывали также особенности подготовки образцов и их влияние на результаты РФА, включая анализ дифрактограмм порошков при их загрузке в кювету без дополнительного прессования и предварительно скомпактированных методом ЭИПС (температура 900 °С, давление 60 МПа).

С помощью теоретических дифрактограмм фаз α -WC и α -W₂C определяли необходимый диапазон углов съемки ($2\theta = 30 - 80^\circ$), который включал пики (001), (100), (101) и (100), (002), (101) моно- (α -WC) и полукарбида (α -W₂C) вольфрама соответственно.

На рис. 1 представлены результаты РФА. Видно, что в случае узкой щели наблюдается больший уровень шума и размытие наименее интенсивных пиков фазы W₂C. При более широкой щели (или ее отсутствии) уширение дифракционных пиков незначительно и оно не приводит к наложению (перекрытию) значимых дифракционных пиков (не затрудняет расчет их интегральных интенсивностей).

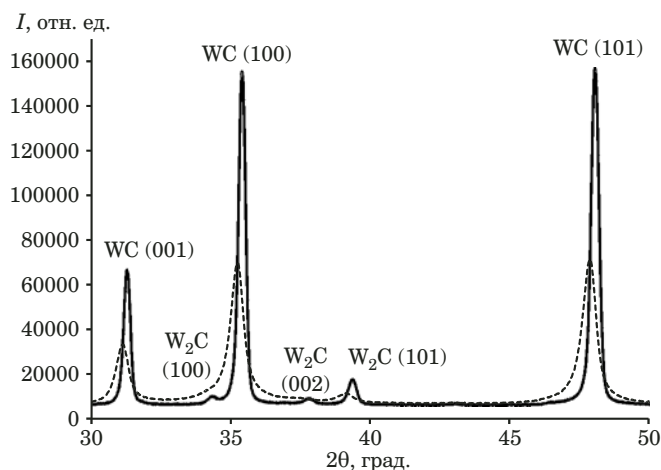


Рис. 2. Дифрактограммы керамики на основе карбида вольфрама после шлифования на ~ 250 мкм (штриховая кривая) и полирования алмазной пастой с размером зерна $5/3$ мкм (сплошная кривая)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ceramics based on a tungsten carbide. Dashed line — after grinding the sample at ~ 250 μm , solid line — after polishing the sample with diamond paste with a grain size $5/3$ μm

Таким образом, применяли следующие условия съемки: «режим широкой щели», шаг сканирования — $0,02^\circ$, время экспозиции — 3 с.

Массовая доля фазы W_2C в исследуемом порошковом образце при таких условиях составляла $26,0 \pm 1,2$ % масс.

Установили, что компактирование порошкового материала в плотные образцы обеспечивает удовлетворительную повторяемость дифракционной картины (разброс значений относительных интенсивностей $I_{\text{WC}}^{(101)} / I_{\text{W}_2\text{C}}^{(101)}$ по трем экспериментам составил ~ 3 %). Вместе с тем отметим, что при исследовании компактных образцов «чувствительность» метода РФА к присутствию фазы W_2C понизилась по сравнению с образцами без предварительного прессования. Так, соотношение сигнал – фон для пика полукарбида W_2C , соответствующего отражению (101), уменьшилось более чем в 20 раз. Возможно, это обусловлено меньшей удельной площадью поверхности скомпактированного образца.

При ЭИПС керамических образцов их фазовый состав может меняться за счет распада монокарбида вольфрама $\alpha\text{-WC}$ на полукарбид $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ и свободный углерод, избыток которого может приводить к образованию графита [5 – 9]. Следует также учитывать, что ЭИПС характеризуется существенным градиентом температур в продольном и поперечном сечениях образца [12]. Поэтому контроль однородности спеченной керамики необходим.

Полученные результаты РФА свидетельствуют, что приповерхностный слой спеченного образца характеризуется преимущественной ори-

ентацией кристаллитов (текстурой). Так, при повороте нешлифованного образца в собственной плоскости интегральные интенсивности рефлексов с индексами отражения вида (001) менялись в пределах 15 %.

Далее исследовали однородность твердых образцов после удаления посредством механической шлифовки приповерхностного слоя. Поскольку расчетная глубина проникновения излучения $\text{CuK}\alpha$ для чистого карбида вольфрама составляет ~ 7 мкм, то удаление слоя толщиной 50 мкм достаточно для корректного анализа.

Выявили, что относительные интенсивности (пиковые, интегральные) дифракционных пиков для низлежащих исследуемых шлифованных слоев совпадают с высокой точностью (разброс значений относительных интенсивностей $I_{\text{WC}}^{(101)} / I_{\text{W}_2\text{C}}^{(101)}$ по трем экспериментам — 1,4 %). Это позволяет сделать вывод об однородности исследуемого образца по глубине (начиная с 50 мкм).

Шлифованный образец последовательно обрабатывали (полировали) алмазными пастами (размеры зерен алмазов: 28/20, 14/10, 5/3, 3/2 и 1/0 мкм). Полировку проводили на шлифовально-полировальном станке Buehler Eco Met 250.

На рис. 2 представлены дифрактограммы, полученные при съемке образца керамики, с поверхности которого путем шлифования механически удалили слой толщиной ~ 250 мкм. Затем образец полировали алмазной пастой дисперсностью 5/3 мкм.

Видно, что уменьшение шероховатости поверхности приводит к увеличению пиковой интенсивности дифракционных пиков. Возможно, это связано с тем, что шероховатость и наклеп поверхности приводят к «размытию» области дифракции рентгеновских лучей, уширению дифракционных пиков и, следовательно, снижению чувствительности метода. Полировка повышает чувствительность используемой методики и позволяет оценить массовую долю фазы W_2C . Массовая доля полукарбида W_2C в спеченной полированной керамике составила $5,25 \pm 0,11$ % масс.

Дальнейшее полирование до уровня шероховатости менее 1 мкм (алмазная паста 1/0 мкм) заметно не улучшило повторяемость полученных экспериментальных данных.

Послойный РФА показал, что преимущественная ориентация кристаллитов характерна только для приповерхностного слоя спеченного образца. В изделии из обработанной керамики она не прослеживается.

Таким образом, анализ образцов керамики на основе карбида вольфрама выявил однородность их фазового состава по глубине и отсутствие преимущественной ориентации кристаллитов (в пределах чувствительности оборудования). Вместе с тем существенное влияние на чувстви-

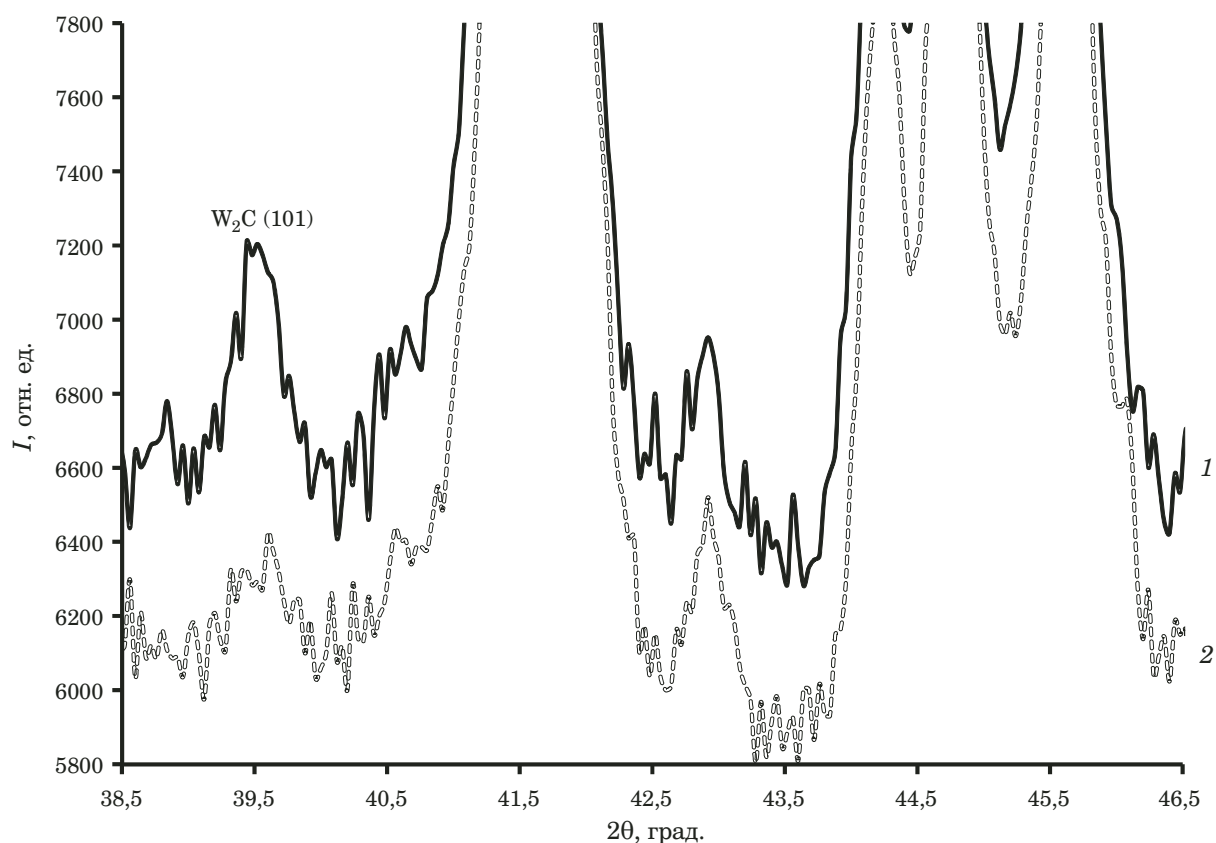


Рис. 3. Дифрактограммы смесей порошкового образца карбида вольфрама с содержанием вольфрамового ангидрида WO_3 80 (1) и 90 % (2)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the mixtures of tungsten carbide powder sample with tungsten anhydride WO_3 : 1 — 80 % WO_3 ; 2 — 90 % WO_3

тельность фазового анализа оказывает подготовка поверхности керамики.

Для проверки чувствительности используемой методики к содержанию фазы W_2C в исследуемый нанопорошок добавляли вольфрамовый ангидрид WO_3 . Установили, что в исходном образце содержание фазы W_2C составляет ~2 % масс. Пик фазы W_2C (рис. 3), соответствующий отражению (101), присутствует даже при 90 %-ном содержании WO_3 в смеси, что соответствует $\sim 0,22 \pm 0,04$ % масс. фазы W_2C при расчете по методу корундовых чисел.

Заключение

Проведенные исследования показали, что образцы керамик на основе карбида вольфрама WC характеризуются неоднородностью фазового состава по глубине и преимущественной ориентацией кристаллитов только вблизи приповерхностного слоя. При этом шероховатость поверхности образцов существенно влияет на чувствительность используемого метода исследования. Поэтому пробоподготовка керамических образцов на основе системы W-C должна включать шлифовку приповерхностного слоя. Необходимо

также предварительное полирование алмазной пастой с размером зерна не менее $5/3$ мкм. Предварительное компактирование (ЭИПС при $T = 900$ °C) исходного порошкового материала обеспечивает повышение повторяемости дифракционной картины, но при этом снижается чувствительность метода РФА к примесной фазе полукарбида вольфрама W_2C . Параметры съемки при рентгенодифракционных испытаниях порошковых и керамических образцов следующие: диапазон углов съемки дифрактограмм — $2\theta = 30 - 80^\circ$, время экспозиции — 3 с, шаг — $0,02^\circ$, «режим широкой щели». Чувствительность предложенной методики к содержанию фазы W_2C — $\sim 0,2$ % масс.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-73-10177).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В. С., Чувилин А. М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСИС, 2001. — 428 с.

2. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems and Applications. Chapter 11.2.3 / Handbook of Advanced Ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya. — Academic Press, 2013. P. 1149 – 1177. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
3. Olevsky E., Dudina D. Field-Assisted Sintering. — Springer Int. Publ., 2018. doi: 10.1007/978-3-319-76032-2.
4. Chuvil'deev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / J. Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561.
5. Благовещенский Ю. В., Исаева Н. В., Благовещенская Н. В. и др. Методы компактирования наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза / Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 5 – 21.
6. Благовещенский Ю. В., Исаева Н. В., Синайский М. А. и др. Регулирование свойств нанопорошков тугоплавких карбидов / Перспективные материалы. 2018. № 1. С. 66 – 73.
7. Zhao J., Holland T., Unuvar C., et al. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide / Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. Issue 1. P. 130 – 139.
8. Курлов А. С., Гусев А. И. Физика и химия карбидов вольфрама. — М.: Физматлит, 2014. — 272 с.
9. Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В. и др. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7 – 14.
10. Андреев П. В., Трушин В. Н., Фаддеев М. А. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов: Учебное пособие. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. — 123 с.
11. International Tables for crystallography. Vol. C. Mathematical, physical and chemical tables / E. Prince, Ed. — Kluwer academic publisher, 2004. P. 1020.
12. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J., et al. Fundamental investigation on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 394. P. 139 – 148.
2. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems and Applications. Chapter 11.2.3 / Handbook of Advanced Ceramics. Ed. Shigeyuki Somiya. — Academic Press, 2013. P. 1149 – 1177. doi: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
3. Olevsky E., Dudina D. Field-Assisted Sintering. — Springer Int. Publ., 2018. doi: 10.1007/978-3-319-76032-2.
4. Chuvil'deev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / J. Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561.
5. Blagoveshchenskiy Yu. V., Isayeva N. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al. Methods of compacting nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis / Inorg. Mater. Appl. Res. 2015. Vol. 6(5). P. 415 – 426. doi: 10.1134/S2075113315050032.
6. Blagoveshchenskiy Yu. V., Isaeva N. V., Sinaiskiy M. A., et al. Tuning the properties of refractory carbide nanopowders / Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. Vol. 9(5). P. 924 – 929. doi: 10.1134/S2075113318050039.
7. Zhao J., Holland T., Unuvar C., et al. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide / Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. Issue 1. P. 130 – 139.
8. Kurlov A. S., Gusev A. I. Physics and chemistry of tungsten carbides. — Moscow: Fizmatlit, 2014. — 272 p. [in Russian].
9. Isaeva N. V., Blagoveshchenskiy Yu. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al. Production of nanopowders of carbides and carbide mixtures using low-temperature plasma / Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurg. Funk. Pokryt. 2013. Vol. 3. P. 7 – 14 [in Russian].
10. Andreev P. V., Trushin V. N., Faddeev M. A. X-ray phase analysis of polycrystalline materials: Uchebnoe posobie. — Nizhny Novgorod: Izd. Nizhny Novgorod Gos. Univ., 2013. — 123 p. [in Russian].
11. International Tables for crystallography. Vol. C. Mathematical, physical and chemical tables / E. Prince, Ed. — Kluwer academic publisher, 2004. P. 1020.
12. Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J., et al. Fundamental investigation on the spark plasma sintering/synthesis process. II. Modeling of current and temperature distributions / Materials Science and Engineering A. 2005. Vol. 394. P. 139 – 148.

REFERENCES

1. Panov V. S., Chuvilin A. M. Technology and properties of sintered carbide alloys and products from them. — Moscow: MISIS, 2001. — 428 p. [in Russian].

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-43-46>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ МЕТАЛЛОВ И СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**© **Андрей Вячеславович Лупачев***, **Сергей Кириллович Павлюк**ООО «СМИТ-Ярцево»; Россия, 215801, Смоленская обл., г. Ярцево, ул. Кузнецова 56; *e-mail: lupachev_av@mail.ru*Статья поступила 27 августа 2018 г. Поступила после доработки 23 мая 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Разработаны методика и установка для определения электродных потенциалов на локальных участках поверхностей металлов и сварных соединений. Особенность методики и конструкции установки — подвод электролита к металлической поверхности за счет капиллярного эффекта фитиля из волоконного материала (электрод сравнения — проволока из золота). Сочетание капиллярного подвода электролита с электродом малого диаметра позволяет измерять электродные потенциалы на малых (вплоть до структурных составляющих) площадях. При этом значения потенциалов фиксируются локально и в непрерывном временном режиме. Для наблюдения за расположением электрода и измерением электродных потенциалов установка снабжена видеокамерой, что дает возможность рассматривать изображение на мониторе в увеличенном масштабе. С помощью предлагаемых методики и установки электродные потенциалы можно определять на поверхностях металлических материалов, обладающих электрохимической неоднородностью, а также решать производственные и научные задачи: оценивать коррозионную стойкость материалов и электрохимическую неоднородность структурных составляющих, прогнозировать сроки службы металлических конструкций, моделировать технологии сварки и пайки сталей с металлическими антикоррозионными покрытиями, определять коррозионные свойства изделий, бывших в эксплуатации, для прогнозирования остаточного ресурса и др.

Ключевые слова: металлы; сварные соединения; коррозия; электродные потенциалы; измерение электродных потенциалов; локальность измерения; коррозионная стойкость; экспериментальные исследования.

DETERMINATION OF ELECTRODE POTENTIALS ON LOCAL METALS SURFACES AND WELDED JOINTS© **Andrei V. Lupachev***, **Sergei K. Pavlyuk**SMIT-Yartsevo, ul. Kuznetsova 56, Yartsevo, Smolensk obl., 215801, Russia; *e-mail: lupachev_av@mail.ru*Received August 27, 2018. Revised May 23, 2019. Accepted May 27, 2019.*

A method and installation for measuring electrode potentials on the local areas of metal surfaces and welded joints are developed. The special of the method and design of the installation is the supply of electrolyte to the metal surface due to the capillary effect of the wick made of fiber material. A gold wire was chosen as a reference electrode. Combination of the capillary supply of the electrolyte and electrode of small diameter provides measuring of the electrode potentials on rather small (up to structural components) surface areas. Change in the electrode position and electrode potential recorded in continuous mode can be visualized and scaled-up on a computer display. The developed procedure provides determination of the electrode potentials on the surfaces of metal materials with electrochemical heterogeneity and can be used to assess the corrosion resistance of materials; electrochemical heterogeneity of the structural components; forecast the service life of the metal structures; simulate the technologies of welding and soldering steel with metal corrosion coatings with a minimal damage to the protective coating and determine the corrosion properties of the products in service to predict their residual life.

Keywords: metals; welded joints; corrosion; electrode potentials; measurement of electrode potentials; locality of measurement; corrosion resistance; experimental studies.

Введение

Электродный потенциал металла в жидкой электропроводящей среде — одна из характеристик его коррозионной стойкости, он зависит от состава металла и его структуры.

Электродный и стандартный электродный потенциалы относительно легко определяются, если площадь измерения достаточно большая. Однако при измерении на отдельных локальных участках металла или структурных составляющих появляются трудности, связанные как с соотношением размеров площади измерения и электродов сравнения, так и подводом коррозионно-активной жидкости к участкам металлической поверхности (например, к участкам зоны термического влияния сварного или паяного соединения).

Сварные соединения обладают химической, структурной, механической и геометрической неоднородностями, которые интенсифицируют процессы коррозии. Коррозионную стойкость соединений оценивают, определяя электродные потенциалы на шве и участках зоны термического влияния. Полученная таким образом топография потенциалов характеризует стойкость сварного соединения к электрохимической коррозии и позволяет прогнозировать поведение металлических конструкций при эксплуатации.

Цель работы — разработка методики и установки для измерения электродных потенциалов на отдельных локальных участках или структурных составляющих металла.

Методика и оборудование

В измерительных установках электролит к поверхности измерения электродного потенциала может подаваться различными способами [1] (рис. 1). Поскольку образец помещается в коррозионно-активную жид-

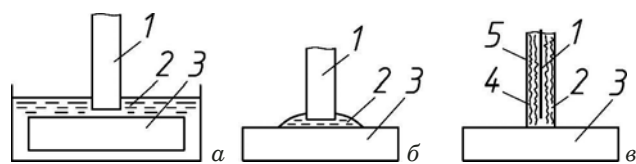


Рис. 1. Схема подачи электролита к поверхности измерения электродного потенциала: а — погружением образца в расплав; б — нанесением на поверхность металла капли электролита; в — капиллярным способом через торец фитиля; 1 — электрод сравнения; 2 — электролит; 3 — исследуемый металл; 4 — волокнистый материал; 5 — трубка

Fig. 1. Methods of electrolyte supply to the surface of the electrode potential measurement: а — immersion of the sample into the melt; б — application of the electrolyte droplet to the metal surface; в — capillary electrolyte supply through the surface of the wick end (1 — reference electrode; 2 — electrolyte; 3 — metal under study; 4 — fiber material; 5 — tube)

кость, поэтому определить электродный потенциал на малой площади затруднительно, используют капельный способ подвода электролита.

Топографию гальванических полей с использованием капельной подачи электролита исследуют, измеряя электрохимические потенциалы в поперечном сечении сварного соединения [2]. При нанесении капли электролита на образец жидкость может растекаться по поверхности, стекать со смоченных криволинейных участков. При этом возникают определенные трудности в обеспечении нужных размеров капли, что сказывается на точности проводимых определений.

Электродные потенциалы измеряли с помощью установки, предусматривающей подвод электролита капиллярным способом через фитиль и имеющей особую конструкцию электродного узла [3]. Предлагаемый подход предполагал использование микрокапиллярной измерительной ячейки, состоящей из электрода сравнения и фитиля, помещенных в пластмассовую прозрачную трубку из диэлектрического полимерного материала. Ее внутренний диаметр находился в пределах 2 – 6 мм (в зависимости от площади измерения электродного потенциала).

Основные показатели, учитываемые при выборе материала электрода: минимальное взаимодействие электрода с агрессивной средой и величина разности потенциалов в паре электрод — исследуемый металл. Учитывали также возможность его многократного использования без специальной подготовки и необходимость сохранения прочности при уменьшении площади поперечного сечения. Из золота, платины, серебра и меди максимальной разностью потенциалов с исследуемыми стальными изделиями обладает золото. Далее в ряду электродных потенциалов находятся платина, серебро, медь. Поэтому предпочтение отдали электроду из золота.

Диаметр электрода согласуется с площадью места измерения электродного потенциала на металлической поверхности. Уменьшения площади измерения можно добиться, используя электроды меньшего диаметра. Так, диаметр $d_{\min} = 0,002$ мм сопоставим с размерами зерна стали [4].

Подвод электролита в зону измерения основан на капиллярном эффекте смачивания фитиля жидкостью. Для фитиля подходят материалы, нейтральные по отношению к коррозионно-активным жидкостям: стекловолно, пропилен, лавсан или полиэстер. Использовали фитиль, выполненный из пучка нитей стекловолно.

Электродвижущая сила, которая измеряется с помощью электродной ячейки, образованной поверхностью металла и электродом из золота, равна сумме абсолютных значений электродных потенциалов исследуемой поверхности и электрода

сравнения. Разница между этой величиной и стандартным электродным потенциалом золота (+1,69 В) дает значение искомого электродного потенциала.

В качестве электролита в установке использовали жидкость, в которой будет эксплуатироваться изделие, или стандартный электролит (3 %-й раствор NaCl и дистиллированная вода). Схема и общий вид установки для измерения электродных потенциалов на поверхностях металлов и сварных соединений с геометрической, структурной и химической неоднородностями показаны на рис. 2.

Электродные потенциалы определяли следующим образом. Исследуемый металлический образец 22 через изолирующую прокладку 21 размещали на координатном столике 18, расположенном на платформе 17, и подключали к контактному проводу милливольтметра 16. Электродный узел перемещали к образцу, грузом 6 нагружали площадку 5. Электрод сравнения 1 посредством устройства 14 для вертикального перемещения по штативу 11 электродного узла перемещали к поверхности образца и фиксировали на расстоянии $h = 1,2 \pm 0,2$ мм от места контакта электролита с образцом, что позволяло избежать коротких замыканий в измерительной электрической цепи. Из расположенной на устройстве 12 емкости 10 для электролита по трубке 8 через кран 7 электролит 9 по волокнистому материалу 3, помещенному в гибкую трубку 2, попадал в зону контакта электрода сравнения с образцом. Электродный потенциал между местом контакта на образце и электродом сравнения измеряли цифровым милливольтметром 16 с высоким сопротивлением (более 10 МОм). С помощью видеокамеры 15 с разрешающей способностью 920×1020 точек и регулируемым объективом на монитор 13 компьютера выводили положение электродного узла и его перемещения по отметкам на образце. Величины электродных потенциалов в режиме реального времени фиксировали не только локально, но и непрерывно путем перемещения образца на координатном столике микрометрическими лимбами 19 и 20. Точность позиционирования электрода составляла ± 1 мкм.

Электродные потенциалы измеряли на локальных поверхностях металлов и различных участках зоны термического влияния (ЗТВ) сварного или паяного соединения. При сварке тонколистового металла ЗТВ имеет ширину 0,4 – 0,6 мм, поэтому потенциалы определяли при относительно малой площади контакта электрода с неоднородной поверхностью сварного соединения, используя электрод сравнения диаметром не более 0,002 мм.

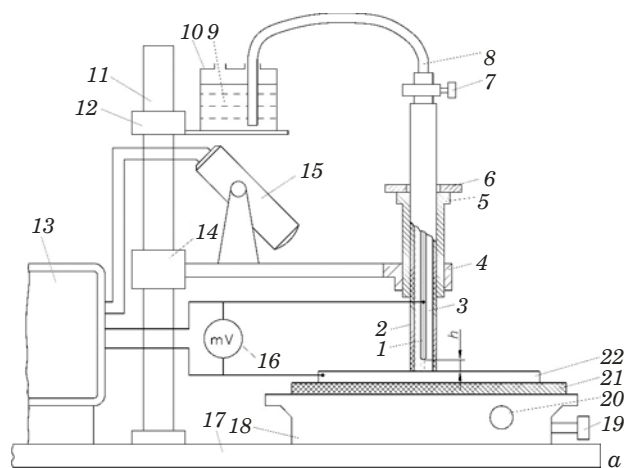


Рис. 2. Схема (a) и общий вид (b) установки для измерения электродных потенциалов

Fig. 2. Scheme (a) and general view (b) of the installation for measuring electrode potentials

Растекание электролита по поверхности образца ограничено площадью касания волокнистого материала, находящегося внутри полимерной трубки. Это обеспечивает измерение электродного потенциала на площадях, соизмеримых с размерами структурных составляющих металлических материалов. Степень прижатия трубки подвода электролита с фитилем регулировали с помощью грузика или микрометрического винта.

Используя цифровой милливольтметр с памятью, видеокамеру и компьютер, автоматически фиксировали величины электродных потенциалов. При этом результаты измерений представляли на бумажном или цифровом носителе. При компьютерной обработке полученные данные совмещали с координатами точек измерений и соответствующими значениями величин электродных потенциалов.

С помощью установки (см. рис. 2) электродные потенциалы можно определять не только локально, но и непрерывно путем перемещения образца по заданной траектории на координатном столике и синхронной записи электрических сигналов.

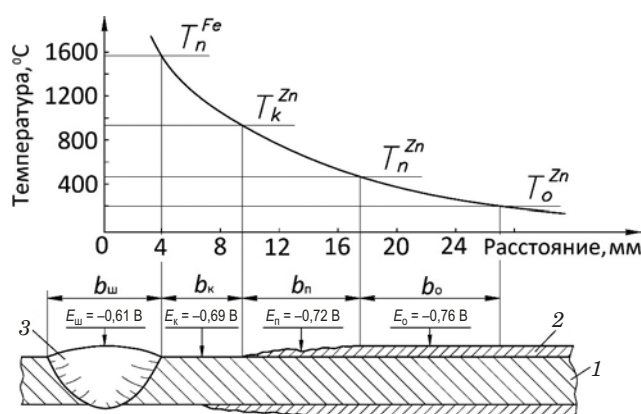


Рис. 3. Электродные потенциалы участков зоны повреждения сварных соединений оцинкованных сталей от сварочного нагрева: 1 — основной металл; 2 — цинковое покрытие; 3 — шов (T_n^{Fe} , T_k^{Zn} , T_n^{Zn} , T_o^{Zn} — температуры плавления железа и кипения, плавления и окисления цинка; b_{sh} , b_k , b_p , b_o — ширины шва и участков кипения, плавления и окисления; E_{sh} , E_k , E_p , E_o — электродные потенциалы шва и участков кипения, плавления и окисления)

Fig. 3. Electrode potential of the damaged zone of welded joints of galvanized steel resulted from welding heat: 1 — base metal; 2 — zinc coating; 3 — joint (T_n^{Fe} — melting point of iron; T_k^{Zn} , T_n^{Zn} , T_o^{Zn} — zinc boiling point, and temperatures of zinc melting and oxidation; b_{sh} — the width of the seam; b_k , b_p , b_o — width of boiling, melting, oxidation areas; E_{sh} , E_k , E_p , E_o — electrode potentials of the seam and areas of boiling, melting and oxidation)

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны электродные потенциалы участков зоны повреждения сварных соединений из оцинкованных сталей от сварочного нагрева (точки измерений указаны стрелками). Видно, что на участке полного выгорания цинка электродный потенциал поверхности металла близок к электродному потенциалу стали, а по мере удаления от шва он снижается до уровня электродного потенциала цинка.

Полученные результаты использовали при выборе сварочных материалов и для оптимизации технологических процессов дуговой сварки фасонных узлов трубопроводов из оцинкованного металла, к сварным соединениям которых предъявляют повышенные требования коррозионной стойкости при эксплуатации в условиях влажности в течение длительного периода.

Заключение

Предложенные методика измерения электродных потенциалов на локальных поверх-

ностях металлов и сварных соединений и установка позволяют оценивать коррозионную стойкость материалов и электрохимическую неоднородность их структурных составляющих, прогнозировать срок службы металлических конструкций, разрабатывать новые металлические коррозионно-стойкие материалы, технологии сварки (пайки), в том числе и разнородных материалов, выявлять микро- и макроскопические несплошности в покрытиях, определять коррозионные свойства изделий, бывших в эксплуатации, для прогнозирования остаточного ресурса [5].

Проведенные исследования показали, что сочетание капиллярного подвода электролита с электродом малого диаметра дает возможность более точного измерения электродных потенциалов на малых площадях поверхности металла и сварных соединений (вплоть до определения электродного потенциала структурных составляющих).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кац Н. Г., Стариков В. П., Парфенова С. Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. — М.: Машиностроение, 2011. — 436 с.
2. Никитин В. М., Резниченко Б. М. Исследование электрохимической неоднородности металла сварного соединения / Сварочное производство. 2009. № 6. С. 19 – 20.
3. Пат. 2661548 РФ, МКИ G 01 N 27/26. Устройство для измерения электродных потенциалов на металлической поверхности / Лупачев А. В., Павлюк Е. С.; заявитель и патентообладатель ЗАО «СМИТ-ГРУПП» (RU). — № 2017128895; заявл. 14.08.17; опубл. 17.07.18.
4. Кузнецов В. Г., Гарифуллин Ф. А., Дьяконов Ф. С. Обработка металлов давлением. — Казань: КНИТУ, 2012. — 196 с.
5. Стеклов О. И., Павлюк С. К., Лупачев А. В. Поведение сварных и паяных соединений в коррозионной среде / Сварочное производство. 2012, № 4. С. 3 – 11.

REFERENCES

1. Kats N. G., Starikov V. P., Parfenova S. N. Chemical resistance of materials and corrosion protection of oil and gas processing equipment. — Moscow: Mashinostroenie, 2011. — 436 p. [in Russian].
2. Nikitin V. M., Reznichenko V. M. Investigation of electrochemical heterogeneity of metal of welded joint / Svaroch. Proizv. 2009. N 6. P. 19 – 20 [in Russian].
3. RF Pat. 2661548, MKI G 01 N 27/26. The device for measuring the electrode potentials at metal surfaces / Lupachev A. V., Pavlyuk E. S.; applicant and patentee JSC SMIT GROUP (EN). — N 2017128895; appl. 14.08.17; publ. 17.07.18 [in Russian].
4. Kuznetsov V. G., Garifullin F. A., D'yakonov F. S. Processing of metals by pressure. — Kazan: KNITU, 2012. — 196 p. [in Russian].
5. Steklov O. I., Pavlyuk S. K., Lupachev A. V. Behavior of welded and brazed joints in corrosive environment / Svaroch. Proizv. 2012. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-47-52>**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВАРИАЦИИ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**© **Николай Андреевич Махутов, Владимир Васильевич Зацаринный***

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4;

*e-mail: v.zatsar@mail.ru

*Статья поступила 20 ноября 2018 г. Поступила после доработки 20 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 декабря 2018 г.*

Сопоставлены два подхода к определению напряженно-деформированных состояний (НДС) и расчету на прочность тонкой пластины с концентратором в виде кругового отверстия, подвергаемой статическим и циклическим нагружениям, — путем решения упругой задачи (задача Кирша) и применения разработанных в ИМАШ деформационных критериев деформирования и разрушения. При новом подходе впервые варьировали характеристики основных механических свойств, величины номинальных напряжений и поля деформаций в зонах концентрации напряжений (всего четыре расчетных случая). Исследования показали, что в точках поперечного сечения вблизи концентратора уже при исходном нагружении возникают упругопластические напряжения и деформации, которые значительно отличаются от получаемых в результате решения упругой задачи. Результаты анализа НДС и расчета на прочность тонкой пластины с круговым отверстием, определенные по деформационным критериям, существенно отличались от полученных традиционным упругим решением. Это относится к исходному нагружению не только в зоне максимальной концентрации (на контуре отверстия), но и к другим точкам опасного сечения при циклическом нагружении. По приведенной методике можно рассчитывать поцикловую кинетику напряжений и деформаций в зонах концентрации (по заданному сечению пластины), а также проводить уточненные расчеты на циклическую долговечность с учетом рассеяния основных механических свойств материала конструкции.

Ключевые слова: тонкая пластина; концентрация напряжений; напряженно-деформированное состояние; упругое решение; деформационные критерии; циклическая долговечность; рассеяние основных механических свойств.

**STUDY OF THE EFFECTS OF STRESS CONCENTRATION AND VARIATION
OF THE MECHANICAL PROPERTIES**© **Nikolay A. Makhutov, Vladimir V. Zatsarinnyi***

Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Malyy Kharitonyevsky per. 4, Moscow, 101000, Russia; *e-mail: v.zatsar@mail.ru

Received November 20, 2018. Revised November 20, 2018. Accepted December 25, 2018.

The article is focused on the comparison of two approaches to determination of the stress-strain states (SSS) and strength calculations for a thin plate with a stress concentrator in the form of a circular hole subjected to static and cyclic loading by solving the elastic problem (Kirsch problem), and also using deformation criteria of deformation and failure developed in IMASH. Using the new approach, the characteristics of the main mechanical properties, values of the rated stresses and strain fields in the stress concentration zones were varied for the first time (four calculated cases). The data analysis showed that at the sites of the cross section located near the stress concentrator, the elastoplastic stresses and strains occur already at the initial stages of loading. The stresses and strains thus determined differ greatly from those obtained using the elastic solution. The strength analysis of a thin plate with a circular hole carried out according to the strain-based criteria showed that SSS differs significantly from that obtained using the traditional elastic solution. This is true not only for the initial loading in the zone of maximum concentration (on the hole contour) but also for other points of dangerous cross-section of a specimen subjected to cyclic

loading. Using the above method one can calculate the stress and strain kinetics in the stress concentration zones (for a given plate cross section) for any loading cycle and thereby determine the stress-strain state kinetics in the concentration zones, and carry out more precise calculations of cyclic durability with allowance for the scatter of the basic mechanical properties of the structural material.

Keywords: thin plate; stress concentration; stress-strain state; elastic solution; strain-based criteria; cyclic durability; scatter of basic mechanical properties.

Введение

В прикладной механике и инженерной практике для многих видов конструкций с зонами конструктивной концентрации напряжений (например, тонких пластин или обечаек с круговым отверстием) наряду с классическими расчетами на прочность [1, 2] особое место занимает такая новая проблема, как оценка циклической долговечности (ресурса) данного типа конструкций, нагруженных эксплуатационными повторными воздействиями, но с варьированием характеристик основных механических свойств, величин номинальных напряжений и полей деформаций в зонах концентрации напряжений.

В связи с этим ставится задача оценки влияния вариации указанных выше факторов на статическую и циклическую прочность и долговечность вышеуказанных элементов конструкций.

Методика исследования

Рассмотрим тонкую сплошную пластину шириной $b = 24$ мм с отверстием диаметром $2a = 7$ мм, испытывающую равномерное растяжение на ее краях интенсивностью σ в направлении оси x (рис. 1). Для анализа используем решение упругой задачи (задача Кирша) [3–5] для пластины, в которой центральное круговое отверстие имеет мало по сравнению с шириной пластины.

Если в поперечном сечении бесконечно широкой пластины ($b \gg a$), перпендикулярном оси x , на расстоянии ρ от центра отверстия при $\theta = \pm \pi/2$ взять какую-либо точку с полярными координатами θ , ρ , то [3, 5] наибольшее нормальное напряжение в этой точке составит

$$\sigma_\theta = \sigma \left(1 + \frac{a^2}{2\rho^2} + \frac{3a^4}{2\rho^4} \right), \quad \sigma_r = 0, \quad \tau_{r\theta} = 0. \quad (1)$$

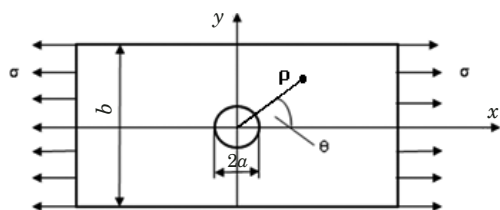


Рис. 1. Пластина с круговым отверстием

Fig. 1. Plate with a circular hole

Зависимость σ_θ от ρ для данной пластины представлена ниже [5].

ρ/a	σ_θ
1	3σ
1,25	$1,93\sigma$
1,5	$1,52\sigma$
2	$1,22\sigma$
3	$1,07\sigma$
3,43	$1,04\sigma$
∞	1σ

Видно, что концентрация напряжений вблизи отверстия имеет локальный характер. Так, на краю отверстия, при $\rho = a$, максимальное напряжение $\sigma_{\theta\max} = 3\sigma$. Когда расстояние от этой точки увеличивается, напряжения быстро уменьшаются, приближаясь к величине σ вдали от отверстия. Напряжения σ_θ также снижаются с уменьшением угла θ . В точках на краю отверстия $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ имеем $\sigma_\theta = -\sigma$, т.е. в них возникает сжимающее напряжение в окружном направлении [3, 5].

Рассмотренный элемент конструкции с отверстием может подвергаться повторным статическим и циклическим нагружениям, а возникающие по краям отверстия высокие переменные напряжения растяжения могут привести к появлению трещин и в итоге — к усталостному разрушению.

Нагрузим анализируемую пластину (см. рис. 1), сделанную из стали X18H9, повторно статическим равномерным растягивающим номинальным напряжением σ_n и определим распределение напряжений и деформаций в точках сечения пластины, проходящего через центр отверстия и перпендикулярного к направлению растяжения (всего в шести точках), начиная с края отверстия. Средние экспериментальные механические свойства исследованной стали при комнатной температуре: условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 267$ МПа; предел прочности $\sigma_b = 682$ МПа; сопротивление отрыву в шейке $S_k = 1902$ МПа; модуль упругости $E = 2 \cdot 10^5$ МПа; относительное сужение в шейке $\psi_k = 72,4$ %.

Номинальное допускаемое нагружающее напряжение σ_n выбрано [6] как минимальное из двух допускаемых напряжений, определенных в

соответствии с коэффициентами запаса по статической прочности $n_{об}$ и n_T :

$$[\sigma] = \min\{\sigma_{0,2}/n_T, \sigma_B/n_{об}\}, \quad (2)$$

где n_T , $n_{об}$ — запасы по пределам текучести и прочности.

При $n_T = 1,5$ и $n_{об} = 2,6$ номинальное допускаемое напряжение $\sigma_n = 139$ МПа. При этом расчетный предел текучести σ_T находим через исходные механические свойства $\sigma_{0,2}$, σ_B и ψ_K и коэффициент упрочнения $m^{(0)}$ [7]. В нулевом полуцикле ($k = 0$) показатель упрочнения

$$m^{(0)} = \frac{\lg \left[\frac{\sigma_B (1 + 1,4\psi_K)}{\sigma_{0,2}} \right]}{\lg \left[\left(10^5 \ln \frac{1}{1 - \psi_K} \right) (200 + 0,5\sigma_{0,2}) \right]}. \quad (3)$$

Расчетом получено $\sigma_T = 209$ МПа, $m^{(0)} = 0,21$. Относительное допускаемое номинальное напряжение $\bar{\sigma}_n = \sigma_n/\sigma_T = 139/209 = 0,67$ (первый расчетный случай). Всего рассмотрим четыре расчетных случая нагружения пластины.

Обсуждение результатов

В первом случае в качестве традиционного решения рассмотрим случай упругого нагружения (рис. 2) и распределения упругих напряжений и деформаций по поперечному сечению пластины в точках с относительными координатами ρ/a от 1 до 3,43 (табл. 1). При нагружении относительные номинальное напряжение и деформация равны $\bar{\sigma}_n = \bar{e}_n$, а относительные условные упругие напряжения и деформации в каждой из рассматриваемых точек соответственно составят

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_\rho^* &= \alpha_{\sigma\rho}^* \bar{\sigma}_n, \quad \bar{e}_\rho^* = \alpha_{e\rho}^* \bar{e}_n, \\ \bar{\sigma}_{\max}^* &= \alpha_\sigma \bar{\sigma}_n, \quad \bar{e}_{\max}^* = \alpha_e \bar{e}_n, \end{aligned} \quad (4)$$

где относительная номинальная деформация $\bar{e}_n = e_n/e_T$.

Величины коэффициентов концентрации упругих напряжений и деформаций для всех ρ равны

$$\alpha_{\sigma\rho}^* = \alpha_{e\rho}^* = \alpha_{\sigma\rho}, \quad (5)$$

где α_0 — теоретический коэффициент концентрации напряжений. Распределение напряжений и деформаций по сечению в соответствии с (1), (4) и (5) представлено в табл. 1, на рис. 3 и 4 кривыми 1 (при этом $\bar{\sigma}_{\max\rho}^* = \bar{e}_{\max\rho}^*$, $\bar{\sigma}_\rho^* = \bar{e}_\rho^*$).

После предварительного нагружения (полуцикл $k = 0$) проведем разгрузку до нуля и определим параметры первого полуцикла ($k = 1$) для упругопластического расчета. Далее так же поступим с остальными случаями нагружения. На-

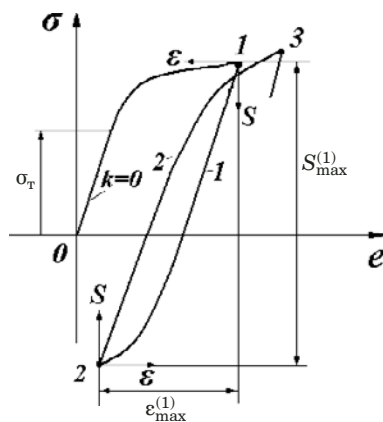


Рис. 2. Схема кривых упругого и упругопластического деформирования в нулевом ($k = 0$) и последующих (k) полуциклах нагружения

Fig. 2. The diagram of elastic and elastoplastic deformation curves at zero ($k = 0$) and subsequent (k) half-cycles of loading

пряженно-деформированные состояния в зоне концентрации определяли в соответствии с [7, 8]. При возникновении пластических деформаций характер напряженно-деформированного состояния в зоне концентрации меняется. Для определения относительных местных максимальных напряжений $\bar{\sigma}_{\max\rho}^{(0)}$ и деформаций $\bar{e}_{\max\rho}^{(0)}$ в зоне концентрации около кругового отверстия в нулевом (исходном) полуцикле нагружения необходимо определить коэффициенты концентрации напряжений $K_{\sigma\rho}^{(0)}$ и деформаций $K_{e\rho}^{(0)}$ при $\bar{\sigma}_n \leq 1$.

Указанные коэффициенты для точки на контуре отверстия ($\rho/a = 1$) определяли расчетом согласно [7, 8] для заданных значений $\bar{\sigma}_n$ и переменных величин α_0 :

$$K_e = \frac{\alpha_\sigma^{2/(1+m_0)} \bar{\sigma}_n^{(1-m_0)/(1+m_0)}}{((\alpha_\sigma \bar{\sigma}_n)^{n(1-m_0)[1-(\bar{\sigma}_n-1/\alpha_\sigma)/(1+m_0)]}}, \quad (6)$$

$$K_\sigma = \frac{\alpha_\sigma^{2m_0/(1+m_0)}}{\bar{\sigma}_n^{1+m_0} (\alpha_\sigma \bar{\sigma}_n)^{\frac{nm_0(1-m_0)[1-(\bar{\sigma}_n-1/\alpha_\sigma)]}{1+m_0}}}. \quad (7)$$

Выражения (6), (7) можно использовать и для других точек сечения ($\rho/a \geq 1$), если принять $\alpha_{\sigma\rho}^* = \sigma_{\max\rho}^* / \sigma_n$ (см. табл. 1).

Тогда в случае упругопластических деформаций для точек с координатами $\rho = a$ и ρ , равном $\theta = \pm\pi/2$ запишем

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\max}^{(0)} &= \bar{\sigma}_n K_\sigma, \quad \bar{e}_{\max}^{(0)} = \bar{e}_n K_e, \\ \bar{\sigma}_\rho^{(0)} &= \bar{\sigma}_n K_{\sigma\rho}^{(0)}, \quad \bar{e}_\rho^{(0)} = \bar{e}_n K_{e\rho}^{(0)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Численные значения коэффициентов концентрации, местных максимальных напряжений и деформаций в нулевом полуцикле ($k = 0$) и их распределения по опасному сечению пластины

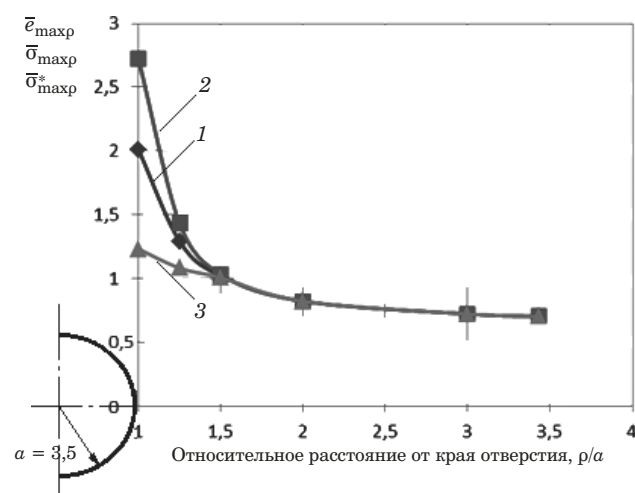


Рис. 3. Изменения относительных упругих напряжений (1), а также упругопластических деформаций (2) и напряжений (3) по ширине пластины при исходном нагружении

Fig. 3. Changes in the relative elastic stresses (1), elastoplastic deformations (2) and stresses (3) across the width of the plate under initial loading

по (6) – (8) для координат ρ/a представлены в табл. 1, а также на рис. 3 и 4 кривыми 1 и 3.

Анализ представленных данных показывает, что в зоне концентрации в точках поперечного сечения с координатами ρ/a , равными 1, 1,25 и 1,5, уже в исходном нагружении возникают упругопластические напряжения и деформации, которые значительно различаются от получаемых по упругому решению. Например, в точке $\rho/a = 1$ (на краю отверстия) общая относительная деформация $\bar{\epsilon}_{\max}^{(0)}$ в 1,4 раза больше, чем упругая $\bar{\epsilon}_{\max}^*$, но относительное упругопластическое напряжение $\bar{\sigma}_{\max}^{(0)}$ меньше и составляет 0,6 от упругого.

Деформирование (см. рис. 2) в первом полуцикле ($k = 1$) соответствует снятию нагрузки в координатах $S^{(k)} - \epsilon^{(k)}$ и может быть как упругим, так и упругопластическим (при условии $S_{\max}^{(1)} > S_r$) с показателем упрочнения $m^{(k)} = m^{(1)}$. То-



Рис. 4. Изменения теоретических коэффициентов концентрации напряжений в упругой области α_σ (1), а также коэффициентов концентрации деформаций $K_{\epsilon p}^{(0)}$ (2) и напряжений $K_{\sigma p}^{(0)}$ (3) в упругопластической области по ширине полосы при исходном нагружении

Fig. 4. Changes in theoretical stress-concentration factor in the elastic region α_σ (1), strain concentration factors $K_{\epsilon p}^{(0)}$ (2) and stress concentration factors $K_{\sigma p}^{(0)}$ (3) in the elastoplastic zone across the strip width under initial loading

гда в первом и последующих полуциклах номинальные напряжения разгрузки $S_n = \sigma_n/S_T = 0,67/2$. Показатель $m^{(1)}$ находили [7, 8] по формуле

$$m^{(k)} = \frac{\lg \bar{\epsilon}_{\max_k}^{(0)m_0}}{\lg \left[\bar{\epsilon}_{\max_k}^{(0)m_0} + \frac{A}{2} (\bar{\epsilon}_{\max_k}^{(0)} - 1) F(k) \right]}, \quad (9)$$

где $A = 0,16 \left(1 + \frac{1}{1 - \sigma_{0,2}/\sigma_B} \right)$ — параметр диаграммы, $F(k)$ — безразмерная функция числа полуциклов k для конкретного материала (для $k = 1$ функция $F(k) = 1$).

В целях определения максимальной деформации и напряжения в первом полуцикле в относительных координатах $\bar{\epsilon}^{(1)} - (\bar{\epsilon})^1$ необходимо найти коэффициенты концентрации K_ϵ и K_σ для $k = 1$. Для этого в уравнении (6) и (7) показатель

Таблица 1. Расчетные параметры

Table 1. Calculated parameters

№ п/п	Вариант	$\bar{\sigma}_n$	Точки, ρ/a	$\alpha_{\sigma p}^*$	$\bar{\sigma}_{\max p}^*$	e_n	$\bar{e}_n$	$K_{\sigma p}^{(0)}$	$\bar{\sigma}_p^{(0)}$	$K_{\epsilon p}^{(0)}$	$\bar{\epsilon}_p^{(0)}$
1	I	0,67	1	3	2,01	0,0007	0,67	1,84	1,23	4,07	2,72
2			1,25	1,93	1,29			1,61	1,08	2,13	1,43
3			1,5	1,52	1,02			1,5	1,005	1,53	1,03
4			2	1,22	0,82			1,22	0,82	1,22	0,82
5			3	1,07	0,72			1,07	0,72	1,07	0,72
6			3,43	1,04	0,7			1,04	0,7	1,04	0,7
7	II	0,85	1	3	2,55	0,0007	0,85	1,59	1,35	4,75	4,04
8	III	0,774	1	3	2,32	0,0008	0,774	1,68	1,3	4,46	3,45
9	IV	0,98	1	3	2,94	0,0009	0,98	1,45	1,42	5,33	5,22

$m^{(0)}$ заменим на $m^{(1)} = m^{(k)}$, величину $\bar{\sigma}_n$ — на $\bar{S}_n$ и α_o — на α_{op} .

По аналогии с (4) и (5) по вычисленным коэффициентам концентрации $K_\varepsilon^{(1)}, K_S^{(1)}$ можно вычислить относительные и абсолютные значения местных напряжений и деформаций (см. табл. 2):

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\max}^{(1)} &= \bar{S}_n K_S^{(1)}, \quad \bar{\varepsilon}_{\max}^{(1)} = \bar{\varepsilon}_n K_\varepsilon^{(1)}, \\ \bar{S}_p^{(1)} &= \bar{S}_n K_{Sp}^{(1)}, \quad \bar{\varepsilon}_p^{(1)} = \bar{\varepsilon}_n K_{\varepsilon p}^{(1)}.\end{aligned}\quad (10)$$

На основе этого можно найти амплитуду местной деформации $\bar{e}_a$, а также коэффициенты асимметрии цикла напряжений r_σ и деформаций r_e в зоне концентрации (табл. 2):

$$\begin{aligned}\bar{e}_a &= \frac{\bar{e}^{(0)} - (\bar{e}^{(0)} - 2\bar{\varepsilon}^{(1)})}{2}, \\ r_\sigma &= \frac{2\bar{S}^{(1)} - \bar{\sigma}^{(0)}}{\bar{\sigma}^{(0)}}, \quad r_e = \frac{\bar{e}^{(0)} - 2\bar{\varepsilon}^{(1)}}{\bar{e}^{(0)}}.\end{aligned}\quad (11)$$

Вводя полученные характеристики в уравнение деформационного критерия разрушения, получим выражение, из которого можно определить соответствующую долговечность N до образования трещины [7, 9]:

$$\begin{aligned}e_a &= \frac{1}{4N^{m_e} + \frac{1+r_e}{1-r_e}} \ln \frac{1}{1-\psi_k} + \\ &+ \frac{0,435S_k}{EN^{m_\sigma} \left(1 + 0,4 \frac{1+r_\sigma}{1-r_\sigma}\right)},\end{aligned}\quad (12)$$

где m_e, m_σ — показатели степени кривых циклической прочности ($m_e \approx 0,5, m_\sigma \approx 0,1$). Результаты расчетов для I–IV режимов нагружения для пульсирующих циклов номинальных напряжений $\bar{\sigma}_n$ представлены в табл. 2.

Рассмотрим случай (II) нагружения пластины повторным циклическим нагружением ($r_n = 0$). В этом случае неблагоприятные условия нагружения создаются за счет уменьшения предела текучести σ_T , вызванного возможным рассеянием механических свойств стали в соответствии с нормальным законом распределения (рис. 5) [10]. Это приводит к относительному увеличению номинального нагружающего напряже-

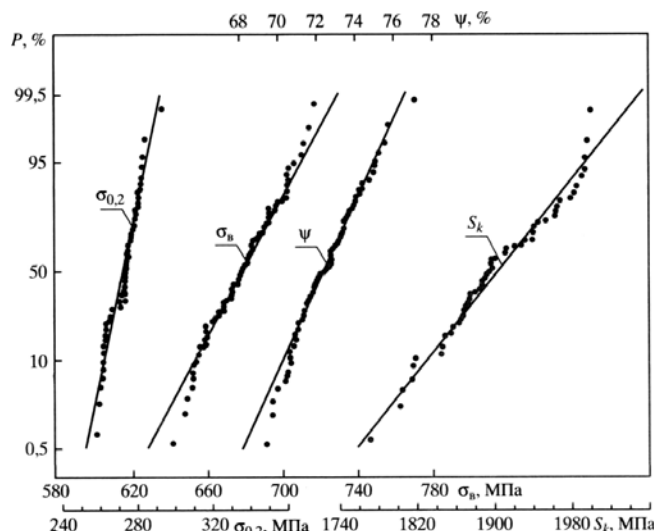


Рис. 5. Функция распределения основных механических свойств стали Х18Н9 при 20 °С (экспериментальные данные)

Fig. 5. Distribution function of the main mechanical properties of steel Kh18N9 at 20 °C (experimental data)

ния до $\bar{\sigma}_n = 0,85$. При принятом коэффициенте вариации $\vartheta_T = 0,07$ и коэффициентах вариации для остальных механических свойств $\vartheta_{0,2} = 0,08$ (для $\sigma_{0,2}$), $\vartheta_{\sigma_B} = 0,06$ (σ_B), $\vartheta_\psi = 0,12$ (ψ_k), $\vartheta_E = 0,02$ (E), $\vartheta_{S_k} = 0,06$ (S_k) новый предел текучести составил $\sigma_T = 164$ МПа (для характеристик механических свойств, соответствующих вероятности $P = 0,1$ %).

В случае III расчетный предел текучести остается, как и в случае I ($\sigma_T = 209$ МПа), но прежняя номинальная нагрузка $\bar{\sigma}_n = 0,67$ увеличится за счет изменения эксплуатационного нагружения с расчетным коэффициентом вариации $\vartheta_\sigma = 0,05$ и составит $\bar{\sigma}_n = 0,774$.

В случае IV предел текучести $\sigma_T = 164$ МПа (как и в случае II) и прежняя повышенная номинальная нагрузка $\bar{\sigma}_n = 0,85$ дополнительно возрастает за счет коэффициента вариации $\vartheta_\sigma = 0,05$ измеренного в эксперименте эксплуатационного нагружения до $\bar{\sigma}_n = 0,98$.

Для каждого варианта, как и в случае I, после исходного нагружения ($k = 0$) проведем разгрузку и определим параметры первого полупериода ($k = 1$) для проведения упругопластического рас-

Таблица 2. Результаты расчетов долговечностей

Table 2. The results of the durability calculations

Вариант	$\bar{\sigma}_n$	e_a	r_e	r_σ	N
I	0,67	0,00104	0,265	−0,626	$2,97 \cdot 10^6$
II	0,85	0,00117	0,34	−0,69	$3,82 \cdot 10^5$
III	0,774	0,00125	0,3	−0,66	$1,14 \cdot 10^6$
IV	0,98	0,0014	0,383	−0,732	$1,59 \cdot 10^5$

чета в целях определения местных деформаций $\bar{\epsilon}_a$ и коэффициентов асимметрии r_e и r_o . Затем по формуле (12) определим долговечность N (см. табл. 2) до образования трещин для наиболее нагруженной точки на краю отверстия ($\rho/a = 1$, $\alpha_{op} = 3$).

Из проведенного анализа следует, что процедуры изменения номинального нагружающего напряжения $\bar{\sigma}_n$ в пределах от допустимого 0,67 до 0,98 приводят к уменьшению долговечности практически в 20 раз (от $2,97 \cdot 10^6$ до $1,59 \cdot 10^5$ циклов). При этом эффект рассеяния основных механических свойств (снижение σ_T и других характеристик) оказывает большее влияние на уменьшение долговечности (в вариантах I и II — в 7,8 раза), чем изменение номинальной нагрузки за счет увеличения эксплуатационного напряжения (в вариантах I, III — в 2,6 раза, в вариантах II, IV — в 2,4 раза). Это говорит о том, что для уточненного определения НДС, циклической прочности и долговечности вышеуказанных элементов конструкции чрезвычайно важно учитывать в расчетах эффект рассеяния основных механических свойств.

Выводы

Результаты анализа [7 – 11] напряженно-деформированного состояния и расчета на прочность тонкой пластины с концентратором в виде кругового отверстия, определенные по деформационным критериям, существенно отличались от полученных традиционным упругим решением. Это относится и к исходному нагружению не только в зоне максимальной концентрации (на контуре отверстия), но и к другим точкам опасного сечения при циклическом нагружении.

По приведенной выше новой методике можно рассчитывать поцикловую кинетику напряжений и деформаций в зонах концентрации (по заданному сечению пластины), а также проводить уточненные расчеты на циклическую долговечность с учетом рассеяния основных механических свойств материала конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобаев В. П., Махутов Н. А., Гусенков А. П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность. — М.: Машиностроение, 1985. — 223 с.

2. Нейбер Г. Концентрация напряжений. — М. – Л.: Гостехиздат, 1947. — 204 с.
3. Тимошенко С. П. Теория упругости. — М.: ОНТИ ГТТИ, 1934. — 451 с.
4. Савин Г. Н. Распределение напряжений около отверстий. — Киев: Наукова думка, 1968. — 887 с.
5. Кац А. М. Теория упругости. — М.: ГИТТЛ, 1956. — 207 с.
6. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок (ПНАЭ Г-7-002-86 — Правила и нормы в атомной энергетике). — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с.
7. Махутов Н. А. Деформационные критерии разрушения и расчет элементов конструкций на прочность. — М.: Машиностроение, 1981. — 272 с.
8. Махутов Н. А. Конструкционная прочность, ресурс и техногенная безопасность. В 2-х ч. — Новосибирск: Наука, 2005. Ч. 1. Критерии прочности и ресурса. — 494 с.; Ч. 2. Обоснование ресурса и безопасности. — 610 с.
9. Махутов Н. А. Прочность и безопасность: фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
10. Махутов Н. А., Зацаринный В. В., Романов А. Н. и др. Статистические закономерности малоциклового разрушения. — М.: Наука, 1989. — 252 с.
11. Проблемы прочности, техногенной безопасности и конструкционного материаловедения / Под ред. Н. А. Махутова, Ю. Г. Матвиенко, А. Н. Романова. — М.: ЛЕНАНД, 2018. — 720 с.

REFERENCES

1. Kogaev V. P., Makhutov N. A., Gusenkov A. P. Calculations of machine parts and structures for strength and durability. — Moscow: Mashinostroenie, 1985. — 223 p. [in Russian].
2. Naber G. Stress Concentration. — Moscow – Leningrad: Gostekhizdat, 1947. — 204 p. [in Russian].
3. Tymoshenko S. P. Theory of elasticity. — Moscow: ONTI GTTI, 1934. — 451 p. [in Russian].
4. Savin G. N. Stress distribution near the holes. Kiev: Naukova Dumka, 1968. — 887 p. [in Russian].
5. Kats A. M. Theory of elasticity. — Moscow: GITTL, 1956. — 207 p. [in Russian].
6. Design code for the strength of equipment and pipelines of nuclear power installation (PNAE G-7-002-86). — Moscow: Energoatomizdat, 1989. — 525 p. [in Russian].
7. Makhutov N. A. Deformation criteria for failure and calculation of structural elements for strength. — Moscow: Mashinostroenie, 1981. — 272 p. [in Russian].
8. Makhutov N. A. Structural integrity, lifetime and technogenic safety. — Novosibirsk: Nauka, 2005. Part 1. Criteria of strength and resource. — 494 p. [in Russian]; Part 2. Justification of the resource and security. — 610 p. [in Russian].
9. Makhutov N. A. Strength and safety: fundamental and applied research. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
10. Makhutov N. A., Zatsarinny V. V., Romanov A. N., et al. Statistical regularities of low-cycle failure. — Moscow: Nauka, 1989. — 252 p. [in Russian].
11. Problems of strength, technogenic safety and structural materials science / A. N. Makhutov, Yu. G. Matvienko, A. N. Romanov, eds. — Moscow: LENAND, 2018. — 720 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-53-58>

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТАЛИ 09Г2С, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА И АРКТИКИ

© Альберт Викторович Григорьев*, Валерий Валерьевич Лепов

Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1; *e-mail: greegor1212@mail.ru

*Статья поступила 7 декабря 2018 г. Поступила после доработки 10 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 марта 2019 г.*

Представлены результаты оценки поврежденности и ресурса элементов сварных металлоконструкций из стали 09Г2С при эксплуатации в экстремальных условиях Арктики и Субарктики. Механизм накопления повреждений в стали, претерпевающей низкотемпературный вязкохрупкий переход, оценивали по результатам измерения ударной вязкости образцов с V-образным надрезом в соответствующем интервале температур. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что с понижением температуры в наибольшей степени теряет пластичность зона термического влияния, в которой локализуются напряжения и происходит ускоренное развитие трещин и микродефектов. В результате ресурс стальной конструкции снижается. На основе теории накопления повреждений Качанова – Работнова предложена методика оценки интегральной поврежденности материала сварной конструкции из стали, подверженной вязкохрупкому переходу, в зависимости от наработки в определенных климатических условиях. Сравнение численных оценок накопленных поврежденностей в материале конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях Республики Саха (Якутия) и в условиях умеренного климата Красноярского края Российской Федерации, позволяет сделать вывод, что наработка на отказ в существенной степени определяется климатическими условиями. Разработанная методика оценки накопления повреждений и прогнозирования ресурса элементов металлоконструкций в диапазоне температур вязкохрупкого перехода позволит уменьшить объем необходимых испытаний без потери достоверности информации. Кроме того, с ее помощью можно диагностировать опасные производственные объекты, доступ к которым ограничен.

Ключевые слова: поврежденность; ресурс; низкие температуры; вязкохрупкий переход; сталь; ударная вязкость; трещина; зона термического влияния; потеря пластичности.

ESTIMATION OF THE RELIABILITY OF 09G2S STEEL STRUCTURES OPERATING IN ARCTIC CONDITIONS

© Al'bert V. Grigor'ev, Valerij V. Lepov

Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS, ul'ko Oktyabr'skaya, 1, Yakutsk, 677890, Russia; e-mail: greegor1212@mail.ru

Received December 7, 2018. Revised February 10, 2019. Accepted March 25, 2019.

The data on damage accumulation and service life of the elements of welded metal structures made of 09G2S steel during their operation in the Far North (regions located mainly north of the Arctic Circle) are presented. The mechanism of damage accumulation in steel undergoing a low-temperature ductile-brittle transition was evaluated by measuring the impact toughness of the V-notched specimens (KCV) in the corresponding temperature range. Analysis of experimental data revealed that the most severe loss in the weld plasticity occurs in the heat-affected zone characteristic with stress localization and accelerated accumulation of the defects and crack development resulting in a decrease the lifetime of steel structures at low temperatures. The method for estimating integral damage of steel welded structure subject to a ductile-brittle transition is proposed proceeding from the Kachanov-Rabotnov damage accumulation theory with due regard to the operating time of the material in severe climatic conditions. Comparison of numerical estimates of accumulated damages in the material of the structures operating in extreme conditions of the Republic of Sakha (Yakutia) and in the climate of the Krasnoyarsk Territory of the Russian Federation allows us to conclude that MTBF and lifetime of the structures are largely determined by climatic conditions.

Keywords: damage; lifetime; low temperature; ductile-brittle transition; bcc-steel; impact toughness; crack; heat-affected zone; loss of plasticity.

В процессе эксплуатации крупных стальных металлоконструкций на территории Республики Саха (Якутия) на отдельные элементы, включая сварные соединения, воздействуют циклические динамические нагрузки и происходит ускоренная деградация материала, обусловленная изменением механизма накопления повреждений вследствие низкотемпературного вязкохрупкого перехода в стали. В этой связи особенно актуальными становятся исследования по оценке поврежденности стали в экстремальных условиях эксплуатации и прогнозированию ресурса металлоконструкций.

В процессе накопления повреждений в материале происходят необратимые изменения структуры вследствие движения и размножения дислокаций, процессов появления и слияния вакансий, микродефектов, образования полос скольжения, развития, разрыхления, упрочнения и разупрочнения. Причиной всех этих процессов в основном являются внешние факторы, такие как параметры нагруженности, климатические условия и другие условия эксплуатации. При понижении рабочей температуры в наиболее часто применяемой трубопроводной стали с ОЦК-решеткой происходит вязкохрупкий переход [1], вследствие чего материал подвергается «охрупчиванию», механизм разрушения с вязкого меняется на хрупкий или квазихрупкий.

Цель работы — оценка поврежденности материала элементов крупных металлоконструкций, на которые воздействуют динамические температурные и малоцикловые нагрузки [2]. Согласно постулатам механики разрушения, предполагается, что в результате воздействия нагрузки в материале вокруг имеющихся микродефектов происходят локальные акты разрушения и накапливается поврежденность, величина которой зависит как от механических характеристик, так и от числа циклов, амплитуды и частоты прилагаемых напряжений, рабочих температур и множества других факторов.

Исходя из концепции накопления повреждений Качанова – Работнова [3, 4], а также предполагая автомодельность процессов накопления повреждений в материале, за N циклов малоциклового нагружения получим величину накопленной поврежденности:

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \Psi_{Ln}, \quad (1)$$

где Ψ_{Ln} — поврежденность при малоцикловом нагружении на n -м цикле; N — соответствующий показатель числа циклов.

Поврежденность, вычисляемая согласно (1), должна существенно зависеть от температуры

конструкции ввиду значительного снижения механических характеристик материала, в частности, ударной вязкости, и соответствующей локализации пластических деформаций в зоне зарождения и развития трещины. Ранее авторами было получено выражение для поврежденности в условиях динамического нагружения с учётом вязкохрупкого перехода при низкой температуре эксплуатации [5]:

$$\Psi = \sum_{j=1}^N \int_{T_0}^{T_{эj}} \left(1 - \frac{KCV_j(T)}{KCV_0} \right) dT, \quad (2)$$

где KCV — ударная вязкость материала, Дж/см²; KCV_0 — ударная вязкость при комнатной температуре T_0 ; $T_{эj}$ — температура эксплуатации на j -м участке пути (времени).

Однако можно убедиться, что предложенная зависимость накопления повреждений (2) применима в широком диапазоне нагрузок для оценки выработки ресурса крупных металлоконструкций, изготавливаемых из подверженных низкотемпературному вязкохрупкому переходу сталей с ОЦК-решеткой.

Еще Новожиловым [6] была введена оценка пластического «разрыхления» по остаточному увеличению объема металла, на основе первого инварианта тензора деформации. Таким образом, скалярную поврежденность можно связать с деформацией сдвига:

$$d\varepsilon = \alpha d\Lambda, \quad (3)$$

где $d\varepsilon$ — приращение пластического «разрыхления» элементарного единичного объема материала; $d\Lambda = H dt$ — приращение степени деформации сдвига за малый промежуток времени dt ; α — коэффициент интенсивности накопления и развития трещин, зависящий от материала, напряженного состояния, температуры и скорости деформации, характера нагружения (статическое, малоцикловое, многоцикловое).

Вводя значение предельной деформации сдвига ε_{cr} , соответствующей предельному разрыхлению материала в вершине микротрещины, после которого образуется макроскопическая трещина, инициирующая разрушение, и обозначив $d\Psi = d\varepsilon/\varepsilon_{cr}$, получим

$$d\Psi = \frac{\alpha}{d\varepsilon_{cr}} H dt. \quad (4)$$

Поврежденность Ψ здесь можно понимать как степень использования запаса пластичности

металла [7]. Тогда условие разрушения запишем как

$$\Psi = \int_0^{t_F} \frac{\alpha H d\tau}{\varepsilon_{cr}} = \int_0^{t_F} \frac{H d\tau}{\Lambda_F} = 1, \quad (5)$$

где Λ_F — предельное разрыхление микрообъема материала. Таким образом, физический смысл выражения (5) заключается в достижении величины пластического «разрыхления» в момент разрушения единицы, после чего происходит образование трещины критического размера и наступает стадия катастрофического разрушения.

Зависимость предельного разрыхления Λ_F от температуры при вязкохрупком переходе будет определяться выражением, аналогичным (2):

$$\Lambda_F(T) = \Lambda_{F0} \left(1 - \frac{KCV(T)}{KCV_0} \right), \quad (6)$$

где Λ_F — предельное разрыхление микрообъема материала при комнатной температуре.

Таким образом, условие разрушения (2) применимо для широкого спектра конструкций и видов нагружения.

Интегральный эффект от множества различных дефектов, растущих и размножающихся на нескольких структурных (масштабных) уровнях в пределах локальной области, может быть учтен зависимостью, выведенной ранее на основе логистического уравнения, или уравнения Ферхюльста, для динамики дефектов дислокационного и недислокационного происхождения, содержащих водород [8, 9]:

$$d\psi/dt = f(T, \sigma)\psi(1 - \psi). \quad (7)$$

В случае малоциклового усталости в широком диапазоне нагрузок и учета приближенного решения (7) [10] условие работоспособности элемента металлоконструкции в условиях низких климатических температур примет следующий вид:

$$\Psi = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \int_{T_0}^{T_{2j}} \left(1 - \frac{KCV_j(T)}{KCV_0} \right)^m dT < 1, \quad (8)$$

где KCV_0 и KCV_j — ударная вязкость при комнатной температуре и в момент j -го повреждения; $m \sim 0,25 - 0,3$ — коэффициент, зависящий от материала и вида НДС. Таким образом, выражение (8) может служить приближенной оценкой поврежденности в условиях низких климатических температур для сталей, подверженных вязкохрупкому переходу и испытывающих потерю запаса пластичности.

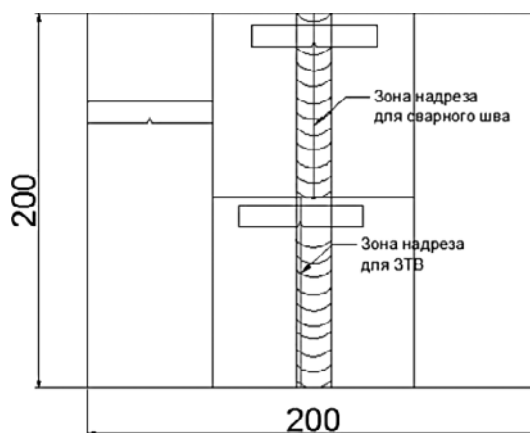


Рис. 1. Схема вырезки образцов

Fig. 1. The scheme of cutting samples

Достижение поврежденностью значения $\Psi = 1$ будет соответствовать предельному состоянию материала и определять момент выработки ресурса элементом конструкции.

Методика и результаты эксперимента

Для экспериментальных исследований использовали стандартную методику оценки ударной вязкости образцов с V-образным надрезом, которые изготавливали из металла сварного шва (МШ), зон термического влияния (ЗТВ) и основного металла (ОМ) (рис. 1).

На рис. 2, а представлены экспериментальные данные (точки) и зависимость (кривая) ударной вязкости материала из ЗТВ от температуры после сплайновой аппроксимации. Аналогичные результаты, полученные на образцах из зон МШ и ОМ, и соответствующие кривые аппроксимации представлены на рис. 2, б и в.

Согласно результатам испытаний [11], ударная вязкость KCV в ЗТВ и МШ при температуре испытаний, равной -60°C , существенно снижается. Следовательно, при температуре ниже -20°C (минимально рекомендованная температура для этой стали -70°C) материал ЗТВ и МШ претерпевает вязкохрупкий переход и энергия, необходимая для его разрушения, существенно падает. Вследствие этого снижается сопротивление материала действию нагрузок и происходит ускоренное накопление структурных повреждений, обусловленное локализацией деформаций и образованием микротрещин.

Уменьшение KCV при низких температурах испытаний обусловлено ухудшением способности материала высвобождать энергию пластических деформаций. При этом KCV коррелирует с J_c , поэтому физическим смыслом последней становится вязкость разрушения. При равных значениях температуры такая связь ранее была по-

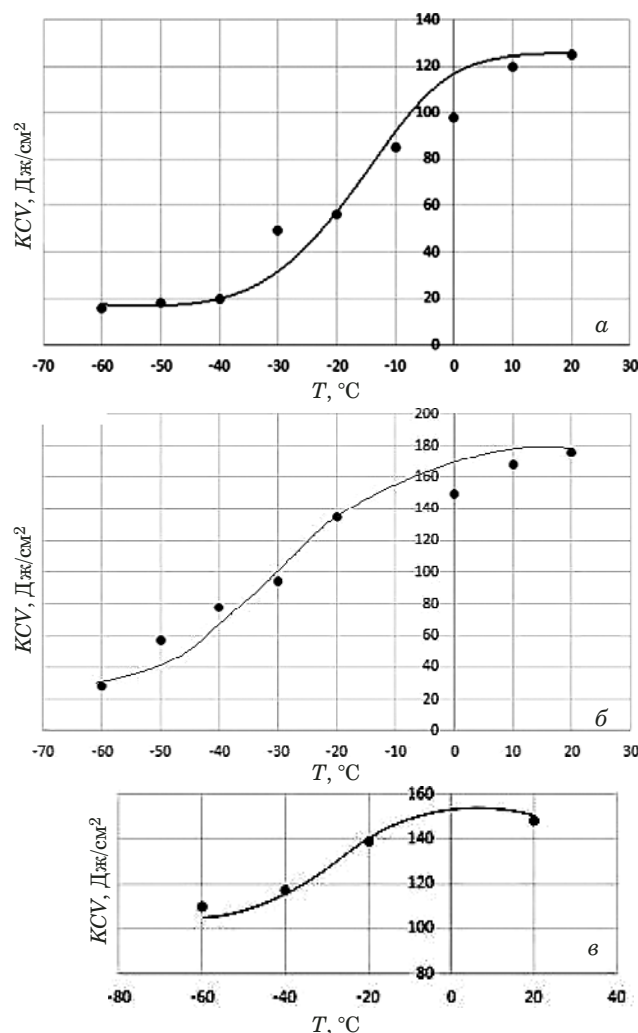


Рис. 2. Зависимости ударной вязкости KCV стали 09Г2С в зонах термического влияния (а), металла шва (б), основного металла (в) от температуры

Fig. 2. Temperature dependences of the impact toughness of the V-notched specimens KCV of steel 09G2S in the heat affected zones (a), weld metal (b), and base metal (c)

лучена экспериментально [12] для высокопрочной жаростойкой стали.

Расчет поврежденности конструкций в различных климатических зонах

В рамках исследований проведено сравнение климатических условий эксплуатации в различных территориальных зонах Республики Саха (Якутия). На рис. 3 представлены усредненные по месяцам значения температур за 2017–2018 гг. в поселке Оймякон, который относится к Арктической зоне Республики Саха (Якутия), и в городе Ленск, расположенном в Юго-Западной субарктической части Республики.

Из анализа зависимостей следует, что перепады температуры окружающей среды в среднем составляют более 60°C . Если сопоставить значения ударной вязкости, полученные в результате

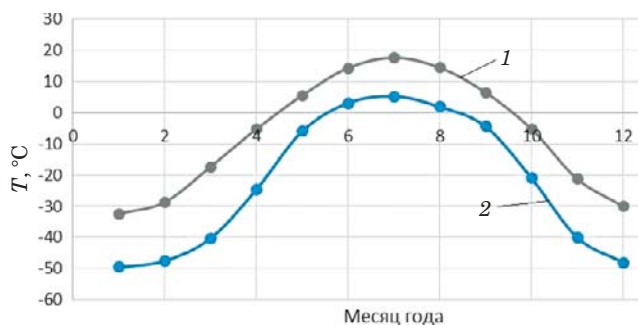


Рис. 3. Усредненные значения температуры окружающей среды по месяцам в климатических условиях г. Ленска (1) и п. Оймякон (2)

Fig. 3. Average monthly values of the ambient temperature in climatic conditions of Lensk (1) and Oymyakon (2)

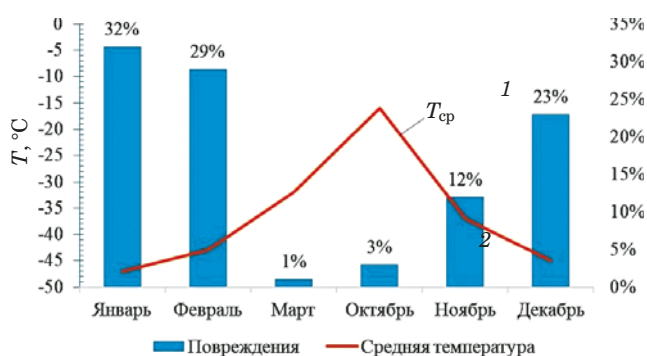


Рис. 4. Распределение средней температуры ($T_{ср}$), а также количества аварий и повреждений по месяцам

Fig. 4. Monthly distribution of the average temperature (T_{av}) and the number of accidents and damages

вышеописанных испытаний на ударный изгиб, с данными по температуре, то можно увидеть, что в зимнее время элементы металлоконструкций испытывают большие температурные напряжения, т.е. подвергаются большой опасности. В зимний период года количество повреждений крупных металлоконструкций резко возрастает — более половины разрушений приходится на декабрь и январь (рис. 4) [13].

Значения минимальных температур окружающей среды в Арктической зоне отрицательные, в основном ниже -20°C , что обуславливает пониженные значения ударной вязкости материала элементов металлоконструкций в больший период эксплуатации. На рис. 5 представлены распределения расчетных значений ударной вязкости образцов, изготовленных из металла шва, зоны термического влияния и основного металла элементов металлоконструкций из стали 09Г2С, по средним температурам календарного месяца.

В зимний период ударная вязкость образцов, изготовленных из основного металла, сохраняется на достаточно высоком уровне, а образцов, представляющих ЗТВ и МШ, существенно сни-

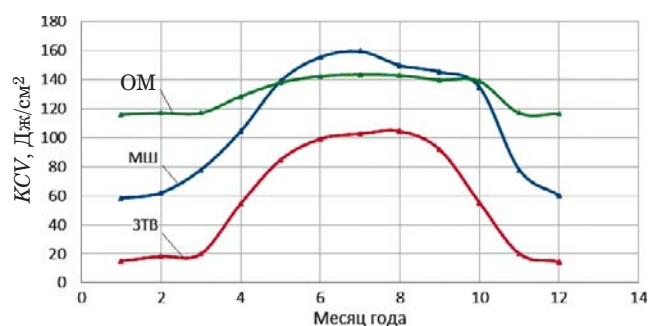


Рис. 5. Распределение значений KCV по средним температурам календарного месяца

Fig. 5. KCV dependence on the average temperatures of the calendar month

жается. На рис. 6 для сравнения приведены значения ударной вязкости материалов ЗТВ и МШ для разных климатических зон эксплуатации на территории Республики Саха (Якутия).

Согласно полученным результатам, для одного и того же материала в зависимости от климатической зоны эксплуатации на территории Республики Саха (Якутия) будут наблюдаться различные значения ударной вязкости и соответствующий условиям окружающей среды уровень поврежденности элементов металлоконструкций.

Расчет поврежденностей, накапливаемых в ЗТВ и МШ стали 09Г2С, с учетом влияния низких температур эксплуатации на снижение пластичности согласно (8) позволил получить следующие значения: для зоны Оймякон $\Psi = 0,928$; для Ленского района $\Psi = 0,751$ (рис. 7).

Для сравнения вычисляли поврежденность по (2) для общедоступных климатических условий Красноярска. Полученная величина $\Psi = 0,5881$ оказалась существенно ниже оценок поврежденности для территорий Республики Саха (Якутия), относимых к зонам Арктики и Субарктики. Реальные же повреждения вследствие более жестких условий эксплуатации, увеличенного количества зародышевых микротрещин и начальных микродефектов в сварных швах и зоне термического влияния будут отличаться еще в большей степени.

Таким образом, поврежденность элементов металлоконструкций, подвергающихся малоцикловой усталости в экстремальных климатических условиях, за указанный период почти достигает предельных значений, а их ресурс вырабатывается значительно раньше, чем при эксплуатации в условиях более умеренного климата средней полосы России.

Выводы

На основании проведенных экспериментальных и расчетных исследований предложен

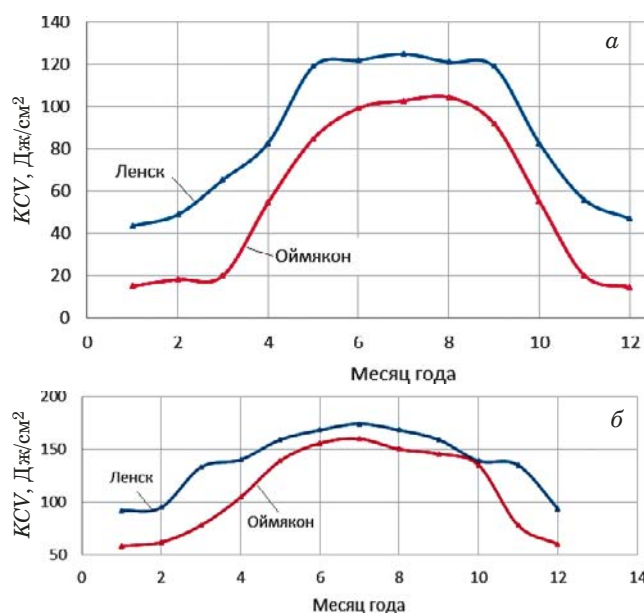


Рис. 6. Распределение KCV материалов ЗТВ (а) и МШ (б) по месяцам

Fig. 6. Monthly changes in KCV of the metal from heat affected zone (a) and weld metal (b)

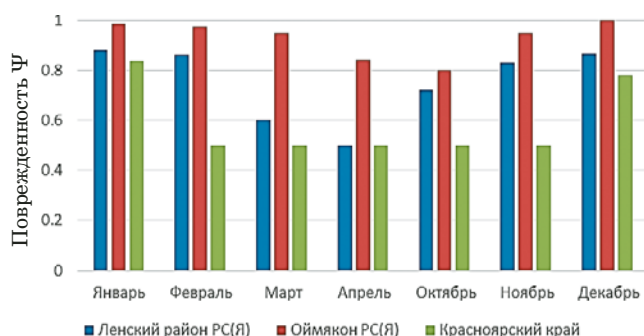


Рис. 7. Распределение поврежденности материала металлоконструкций по месяцам при различных климатических условиях

Fig. 7. Monthly change in the metal damage under different climatic conditions

критерий поврежденности Ψ , учитывающий изменение механизма накопления повреждений в результате вязкохрупкого перехода, обусловленного экстремальными климатическими условиями эксплуатации стальных конструкций. Предложен подход, при котором с помощью численной аппроксимации рассчитаны значения ударной вязкости, соответствующие минимальным температурам региона по календарным месяцам. С помощью него можно прогнозировать рост накопленных повреждений и снижение ресурса эксплуатируемых металлоконструкций в зависимости от климатических условий.

Рассчитана накопленная поврежденность материала металлоконструкции, изготовленной из

стали 09Г2С, с учетом влияния низких температур на снижение пластичности. Установлено, что в регионах с умеренным климатом накопленная поврежденность почти в два раза ниже, чем на территории Крайнего Севера.

В условиях низких климатических температур на процесс накопления общей поврежденности Ψ значительное влияние оказывает снижение пластичности материала, измеряемое величиной его ударной вязкости. При этом напряженно-деформированное состояние элементов металлоконструкций становится более жестким вследствие низких температур эксплуатации, при которых в применяемых сталях с ОЦК-решеткой происходит вязкохрупкий переход.

Несмотря на достоверность оценки ресурса для элементов железнодорожного транспорта [14], прогнозирование надежности состояния металла объектов повышенной опасности при эксплуатации в условиях низких климатических температур требует дополнительных исследований. Предложенная методика оценки ударной вязкости и прогнозирования ресурса элементов металлоконструкций в диапазоне температур вязкохрупкого перехода позволит уменьшить объем необходимых испытаний без потери достоверности, а в некоторых случаях — получить информацию, недоступную ранее из-за ограниченного доступа к опасному производственному объекту.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Большаков А. М., Иванов А. Р.** Исследования на малоцикловую усталость как имитация накопления поврежденности гладких образцов из конструкционной стали / Материалы XIV междунар. научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации материалов», г. Санкт-Петербург, 28 – 29 октября 2008 г. С. 231 – 232.
2. **Качанов Л. М.** Основы механики разрушения. — М.: Наука, 1974. — 312 с.
3. **Работнов Ю. Н.** Введение в механику разрушения. — М.: Наука, 1987. — 80 с.
4. **Гиренко В. С., Котенков Э. В.** Зависимости между ударной вязкостью и критериями механики разрушения конструкционных сталей и их сварных соединений / Автоматическая сварка. 1985. № 9. С. 13 – 20.
5. **Григорьев А. В., Лепов В. В.** Оценка ресурса железнодорожной техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях Севера / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 12. С. 42 – 48.
6. **Новожилов В. В.** О пластическом разрыхлении / Прикладная математика и механика. 1965. № 4. С. 681 – 689.
7. Пластичность и разрушение / Под ред. В. Л. Колмогорова. — М.: Металлургия, 1977. — 366 с.
8. Соппротивление материалов деформированию и разрушению: Справочное пособие. Ч. 2. / Отв. редактор В. Трошенко. — Киев: Наукова думка, 1994. — 701 с.
9. **Архангельская Е. А., Лепов В. В., Ларионов В. П.** Связная модель замедленного разрушения повреждаемой среды / Физическая мезомеханика. 2001. Т. 4. № 4. С. 81 – 87.
10. **Lepov V. V.** Structural evolution modeling of damage accumulation processes in modern metallic and polymer nanomaterials / World Journal of Engineering. 2012. Vol. 10. N 5. P 205 – 212.
11. **Санников И. И., Коврова Д. Ф., Устинов Е. П.** Исследование ударной вязкости конструкционных сталей и сварных соединений, эксплуатирующихся в условиях Крайнего Севера / Международный научно-исследовательский журнал. 2015. № 6(37). Ч. 1. С. 71 – 74.
12. **Чернов В. М., Ермолаев Г. Н., Леонтьева-Смирнова М. В.** Вязкость разрушения хромистой (12 %) ферритномартенситной стали ЭК-181 при нагружении на сосредоточенный изгиб / Журнал технической физики. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 72 – 77.
13. **Большаков А. М., Голиков Н. И., Сыромятникова А. С., Алексеев А. А., Литвинцев Н. М., Тихонов Р. П.** Разрушения и повреждения при длительной эксплуатации объектов нефтяной и газовой промышленности / Газовая промышленность. 2007. № 7. С. 89 – 91.
14. **Григорьев А. В., Лепов В. В., Прокопьев Л. А.** Расчет ресурса железнодорожного колеса в условиях низких климатических температур. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018615751. 2018.

REFERENCES

1. **Bolshakov A. M., Ivanov A. R.** Low-cycle Research of Structural Steel Smooth Samples as an Imitation of Damage Accumulation / XIV International Scientific and Technical Conference “Problems of resource and safe use of materials”, St. Petersburg, October 28 – 29, 2008. P. 231 – 232 [in Russian].
2. **Kachanov L. M.** Introduction to continuum damage mechanics. — Dordrecht: Nijhoff, 1986. — 135 p.
3. **Rabotnov Yu. M.** Introduction to fracture mechanics. — Moscow: Nauka, 1987. — 80 p. [in Russian].
4. **Girenko V. S., Kotenkov E. V.** Dependences between the impact toughness and fracture mechanics criteria for structural steels and weld joints / Avtomat. Svarka. 1985. N 9. P. 13 – 20 [in Russian].
5. **Grigoriev A. V., Lepov V. V.** Lifetime Estimation of Railroad Equipment Operated in the Extreme North Conditions / Zavod. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 12. P. 42 – 48 [in Russian].
6. **Novozhilov V. V.** About plastic loosening / Prikl. Matem. Informatika. 1965. Vol. 29. Issue 4. P. 681 – 689 [in Russian].
7. Plasticity and fracture / V. L. Kolmogorov, ed. — Moscow: Metallurgiya, 1977. — 366 p. [in Russian].
8. Material Stress-strain Resistance: Reference book. Part 2 / V. Troschenko, ed. — Kiev: Naukova dumka, 1994. — 701 p. [in Russian].
9. **Arkhangelskaya E. A., Lepov V. V., Larionov V. P.** Connected Model of Delayed Fracture of the Damaged Media / Fiz. Mezomekh. 2001. Vol. 4. N 4. P. 81 – 87 [in Russian].
10. **Lepov V. V.** Structural evolution modeling of damage accumulation processes in modern metallic and polymer nanomaterials / World Journal of Engineering. 2012. Vol. 10. N 5. P. 205 – 212 [in Russian].
11. **Sannikov I. I., Kovrova D. F., Ustinov E. P.** Study of Impact Toughness of Structural Steel and Weld Joints Operated in the Far North Conditions / Mezhdunar. Nauch.-Issled. Zh. 2015. N 6(37). Part 1. P. 71 – 74 [in Russian].
12. **Chernov V. M., Yermolayev G. N., Leont'yeva-Smirnova M. V.** Fracture Toughness of Chromium (12%) Ferritic-Martensite Steel EK-181 under the Concentrated Bending Loading / Zh. Tekhn. Fiz. 2010. Vol. 80. N 7. P. 72 – 77 [in Russian].
13. **Bol'shakov A. M., Golikov N. I., Syromyatnikova A. S., Alekseyev A. A., Litvintsev N. M., Tikhonov R. P.** Failure and Damage of Oil and Gas Industry Projects after the Continuous Service / Gaz. Promyshl. 2007. N 7. P. 89 – 91 [in Russian].
14. **Grigorev A. V., Lepov V. V., Prokopyev L. A.** Lifetime Estimation of Railroad Wheel at Low Temperature Conditions/ Certificate of state registration of a software. N 2018615751. 2018 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-59-66>

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННО-ПОДВИЖНОГО И СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА НА ВОДОРОДНУЮ ХРУПКОСТЬ СТАЛИ

© **Лидия Владимировна Шашкова, Николай Александрович Манаков, Елена Станиславовна Козик, Екатерина Валерьевна Свиденко***

Оренбургский государственный университет, Россия, 460018, Оренбург, просп. Победы, д. 13;

*e-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru

*Статья поступила 19 июня 2018 г. Поступила после доработки 25 декабря 2018 г.
Принята к публикации 31 мая 2019 г.*

В нефтегазовой промышленности часто возникают аварийные ситуации, обусловленные разрушением трубопроводов в результате наводороживания и коррозии. Коррозионный процесс и наводороживание металла приводят к тому, что при некотором критическом соотношении толщины металла и его прочности в результате внутреннего давления транспортируемого по газопроводу газа в стенке трубы образуются сквозные отверстия. Несмотря на широкие исследования, многие вопросы, связанные с этой проблемой, требуют дальнейших исследований. Это касается, в частности, вопросов кинетики хрупкого разрушения металла стенок трубопровода и роли диффузионно-подвижного (активного) и молизированного (связанного) водорода в этом процессе. Путем электрохимического насыщения водородом цилиндрических образцов из стали установлено совпадение зоны проникновения электролитического водорода и области зарождения трещины отрыва. Другими словами, зону приповерхностного распределения водорода можно считать локальной областью реализации микроскола при испытании на сопротивление отрыву. Это позволяет исследовать кинетику и концентрационные зависимости хрупкого разрушения стали под влиянием как диффузионно-подвижного, так и молизированного водорода, т.е. в условиях обратимой и необратимой водородной хрупкости. С помощью установленного размерного эффекта проникновения электрохимически внедренного водорода в цилиндрические стальные образцы разного диаметра изучена водородная хрупкость стали при контроле локальной концентрации водорода в приповерхностном слое. В результате проведенных кинетических исследований впервые получены зависимости сопротивления отрыву (микросколу) от концентрации диффузионно-подвижного и молизированного водорода в зоне микроскола. На основе электронно-фрактографического исследования изломов образцов стали 18ХГМФ показано, что в соответствии со стадийностью развития хрупкости изменяется и морфология излома. Исходное вязкое разрушение сменяется типично хрупким отрывом при обратимой хрупкости. В дальнейшем, по мере развития необратимой хрупкости, наблюдается смешанное разрушение. Полученная трехстадийная зависимость изменения сопротивления отрыву с учетом состояний водорода подтверждает различную физическую природу процессов на различных стадиях водородной хрупкости и объясняет известное разделение водородной хрупкости на обратимую и необратимую влиянием диффузионно-подвижного и связанного водорода соответственно.

Ключевые слова: водородная хрупкость; диффузионно-подвижный водород; остаточный водород; локальная концентрация; сопротивление отрыву (микросколу); размерный эффект.

THE EFFECT OF DIFFUSION-MOBILE AND COMBINED HYDROGEN ON HYDROGEN BRITTLENESS OF STEEL

© **Lydia V. Shashkova, Nikolai A. Manakov, Elena S. Kozik, Ekaterina V. Svidenko***

Orenburg State University, prosp. Pobedy, 13, Orenburg, 460018, Russia; *e-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Received June 19, 2018. Revised December 25, 2018. Accepted May 31, 2019.

Diagnostics of the emergencies attributed to the pipeline destruction resulted from hydrogen charging and corrosion is one of the important problems of the oil and gas industry. Corrosion and hydrogen charging of the metal lead to formation of holes in the pipe wall at a certain critical ratio of the metal strength and thickness resulted from the impact of the internal pressure of the gas transported through the pipeline. Despite extensive research, many issues related to this problem require further consideration. This concerns, in particular, the issues regarding kinetics of the brittle fracture of metal of the pipeline walls

and the role of diffusion-mobile (active) and combined (bound) hydrogen in this process. Electrochemical hydrogenation (saturation) of cylindrical steel samples revealed that the zone of penetration of electrolytic hydrogen match the region of the cleavage crack origin, i.e., the area of the subsurface hydrogen distribution can be considered a local area of micro-cleavage in the peel tests thus making possible the study of kinetics and concentration dependences of steel brittle fracture under the impact of both diffusion-mobile and combined hydrogen, i.e., under conditions of reversible and irreversible hydrogen brittleness. The dependences of the peel resistance (micro-cleavage) on the concentration of diffusion-mobile (active) and bound hydrogen in the micro-cleavage zone are obtained as a result of kinetic studies. Electron-fractographic study of fractures of 18KhGMF steel samples showed that fracture morphology changes in accordance with the stages of brittleness development. The initial ductile fracture is followed by a typically brittle peeling at reversible brittleness. Then, with the development of irreversible fragility, a mixed character of destruction is observed. The obtained three-stage dependence of the peeling strength, taking into account different hydrogen states, proves the different physical nature of the processes at different stages of hydrogen brittleness and connects the known reversible and irreversible hydrogen brittleness with the effect of diffusion-mobile and bound hydrogen, respectively.

Keywords: hydrogen brittleness; diffusion-mobile hydrogen; residual hydrogen; local concentration; peel resistance (micro-cleavage); dimensional effect.

Введение

Одной из важных проблем нефтегазовой промышленности является возникновение аварийных ситуаций, обусловленных разрушением трубопроводов в результате наводороживания и коррозии. Коррозионный процесс и наводороживание металла приводят к тому, что при некотором критическом соотношении толщины металла и его прочности в результате внутреннего давления газа, транспортируемого по газопроводу, в стенке трубы образуются сквозные отверстия. Это является причиной более половины аварий на магистральных газопроводах.

Несмотря на широкие исследования, связанные с этой проблемой, многие вопросы требуют дальнейших исследований, в частности, вопросы кинетики хрупкого разрушения металла стенок трубопровода и роли диффузионно-подвижного (активного) и молизированного (связанного) водорода в этом процессе.

Аномально высокая диффузионная подвижность водорода в металлах и сплавах, значительный градиент его приповерхностного распределения при наводороживании, а также ряд других особенностей поведения затрудняют выработку единых подходов к определению концентраций водорода в локальных областях и их влияния на механические свойства металлов. К тому же к настоящему времени отсутствуют надежные методики определения концентрации водорода в локальных объемах, а существующие дают только интегральные характеристики [1].

Для определения концентрации водорода при его локализации в области включений, вершине трещины, на границе и в теле зерна применяют различные способы расплавления металла в локальных областях (зондирование) с последующим анализом состава и количества выделившихся газов. Однако эти методы зондирования (оже-спектроскопия, ионный зонд с послойным анализом, лазерный масс-спектрометриче-

ский метод, лазерный зонд, электронно-лучевой зонд и др.) позволяют определить только количество необратимо связанного или остаточного водорода (ОВ).

Вопросы экспериментальной оценки концентрации диффузионно-подвижного водорода (ДПВ) в зоне инициирования разрушения пока не решены. Достаточно разработаны лишь методики оценки интегральной концентрации ДПВ в металле [2]. При этом остается открытым вопрос, к какой массе металла относить экстрагированный водород. Если отнести содержание водорода ко всей массе образца, то сравнительный анализ результатов разных работ вызовет затруднение. К тому же изменение свойств металлов и сплавов обычно связывают с концентрацией всего абсорбированного водорода (ДПВ и ОВ), что приводит к неоднозначным результатам для одних и тех же сплавов.

Из изложенного выше следует, что для дальнейших исследований кинетики хрупкого разрушения стали необходимо отдельно определять концентрации диффузионно-подвижного (активного) и молизированного (связанного) водорода непосредственно в зоне инициирования разрушения.

Методика проведения исследования

Приповерхностное распределение водорода при электрохимическом насыщении можно рассматривать как известное локальное распределение его в зоне разрушения. В данной работе выполнена статистическая обработка результатов распределения водорода в образцах разного диаметра.

Установлено, что глубина проникновения водорода нелинейно зависит от диаметра образцов: толщина наводороженного слоя у образцов диаметром 1 мм равна 60 ± 15 мкм, диаметром 2 мм — 200 ± 50 мкм, диаметром 6 мм — 750 ± 250 мкм (коэффициент надежности 0,95) и т.д.

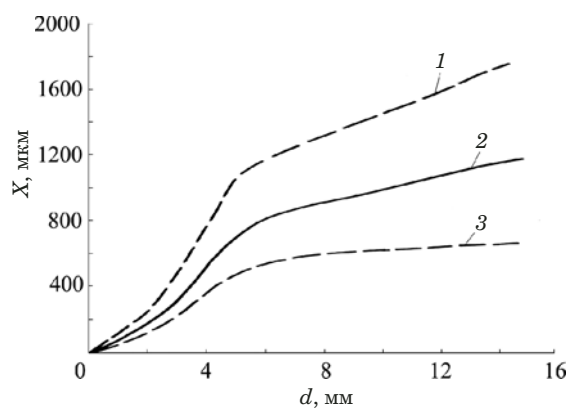


Рис. 1. Глубина проникновения водорода X при электрохимическом насыщении стальных цилиндрических образцов разного диаметра d (размерный эффект проникновения электрохимически внедренного водорода в цилиндрические стальные образцы разного диаметра) [3]: 1, 3 — разброс экспериментальных данных; 2 — усредненное значение эксперимента; пунктиром показан доверительный интервал значений глубины проникновения водорода

Fig. 1. Hydrogen penetration depth X at electrochemical saturation of steel cylindrical samples of different diameter d (dimensional effect of penetration of electrochemically embedded hydrogen into cylindrical steel samples of different diameter) [3]: 1, 3 — experimental scatter; 2 — experimental averages; dotted line corresponds to the confidence interval of the hydrogen penetration depth

Таким образом, при электрохимическом насыщении образцов из стали установлен размерный эффект проникновения водорода в цилиндрические образцы разного диаметра (рис. 1).

Сведения о глубине проникновения электрохимически внедренного водорода в цилиндрические образцы разного диаметра позволяют изучать повреждаемость и ВХ металлов и сплавов при контроле локальной концентрации водорода в приповерхностном слое. Локальность анализа: глубина проникновения 200 – 400 мкм для образцов диаметром 2 – 4 мм.

Выбор геометрических размеров образцов при испытаниях на растяжение после наводороживания, а также основной характеристики хрупкого разрушения — сопротивления отрыву S (микросколу) — при исследовании повреждаемости стали водородом обоснован в [4]. Показано, что степень ВХ ($\Delta S/S \cdot 100\%$) остается одинаковой для образцов диаметром 2 – 6 мм, т.е. для этих образцов соблюдается условие физического подобия свойств металла при электролитическом наводороживании. Полученные данные сопоставлены с результатами по размерному эффекту проникновения водорода в цилиндрические образцы. Испытания цилиндрических образцов с кольцевым надрезом в условиях реализации отрыва показывают, что трещина зарождается вблизи надреза на глубине 0,1 – 0,2 мм.

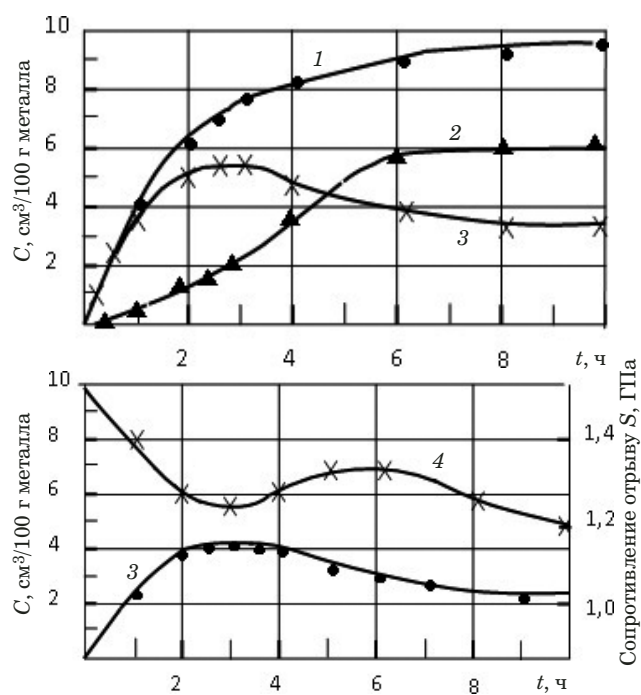


Рис. 2. Изменение концентрации общего (1), связанного (2), диффузионно-подвижного (3) водорода и сопротивления отрыву (4) стали 18ХГМФ в зависимости от времени наводороживания при комнатной температуре (среда наводороживания: насыщенный водный раствор сероводорода с добавлением 5 % соляной кислоты до pH $0,6 \pm 0,1$)

Fig. 2. Change in the concentration of total (1), bound (2) and diffusion-mobile (3) hydrogen and peel resistance (4) of steel 18KhGMF depending on the time of hydrogenation at room temperature (hydrogenation medium: saturated hydrogen sulfide solution added with 5% hydrochloric acid up to pH 0.6 ± 0.1)

Таким образом, зона проникновения электролитического водорода и область зарождения трещины отрыва совпадают. Отсюда следует, что зону приповерхностного распределения водорода вблизи надреза можно считать локальной областью реализации микроскола при испытании на сопротивление отрыву.

На основании установленных закономерностей разработана методика, которая позволяет определять сопротивление разрыву и сопоставлять его с локальной концентрацией активного или связанного водорода в зоне разрыва. Для определения концентрации водорода использовали образцы размерами $2 \times 7,5 \times 25$ мм, подвергнутые механической и электрохимической полировке (допустимо изменение площади и формы образцов при сохранении толщины). Образцы электролитически наводороживали, затем быстро извлекали из ячейки, промывали в струе воды и в техническом этиловом спирте, сушили и помещали в установку Itnac DO-01 фирмы Adamele для анализа водорода. Время от момента извлечения из ячейки до начала анали-

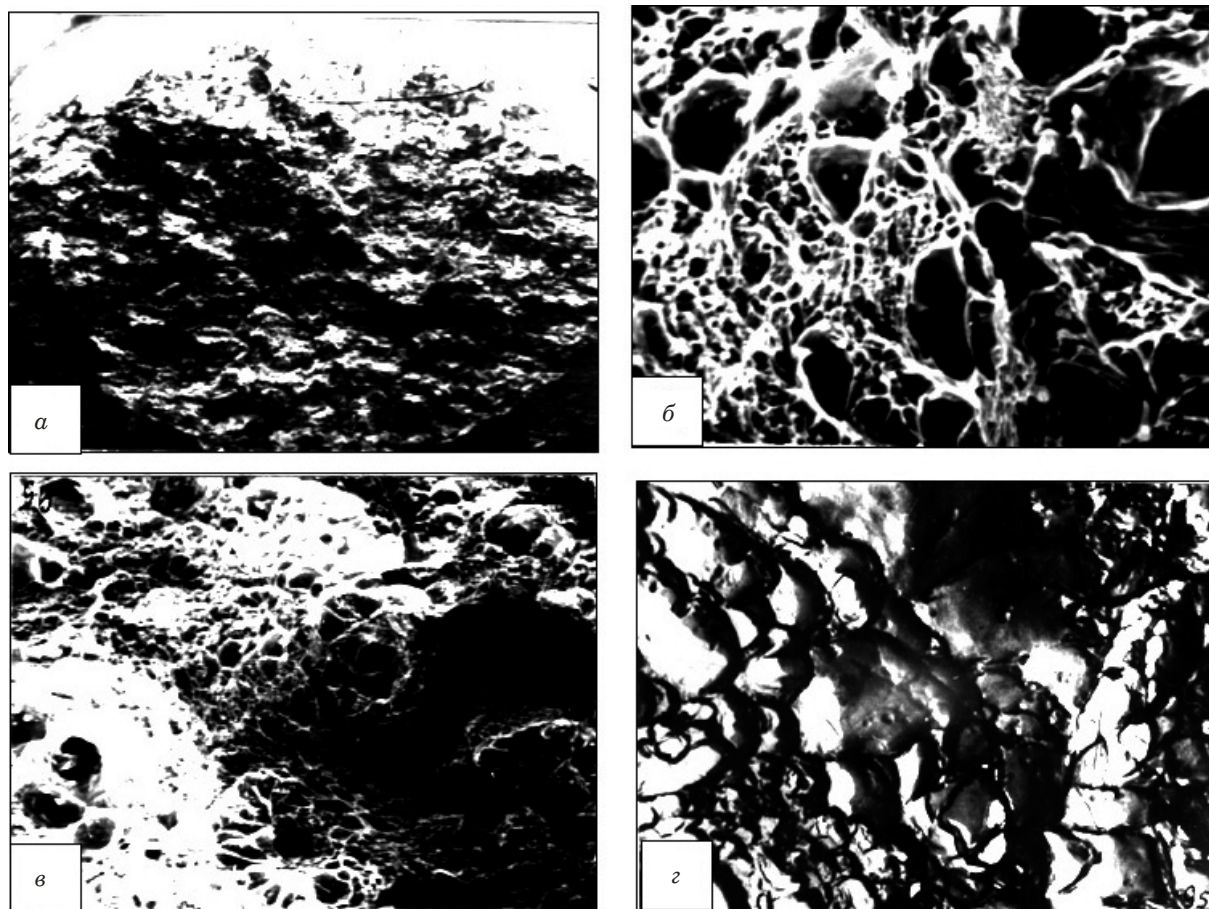


Рис. 3. Строение изломов образцов из стали 18ХГМФ без водорода: а – в — сканирующая микроскопия, увеличение 50, 1000, 3000 соответственно; г — электронная микроскопия (угольная реплика), увеличение 6000

Fig. 3. The structure of the fractures of hydrogen-free steel samples (18KhGMF): а – в — scanning microscopy, magnification 50, 1000, 3000, respectively; г — electron microscopy (carbon replica), magnification 6000

за водорода не превышало 20 с. Общая длительность анализа составляла 5 – 8 мин.

Результаты исследований

Определяли общую концентрацию всего абсорбированного водорода и концентрацию остаточного водорода в образцах. В этих целях проводили анализ половины образцов-свидетелей после наводороживания для определения концентрации всего абсорбированного водорода. Вторую половину образцов-свидетелей наводороживали, затем подвергали дегазации с выделением ДПВ (выдерживали при комнатной температуре на воздухе) в течение двух часов, а далее на установке Itnac DO-01 определяли в них концентрацию оставшегося водорода. Концентрацию ДПВ находили как разность между концентрациями общего и оставшегося молизованного водорода и качественно сопоставляли с результатами радиометрического и хроматографического анализов после дегазации водорода из металла.

Согласно размерному эффекту в образцах толщиной 2 мм водород находится в приповерх-

ностном слое 0,25 мм. Вычисляя концентрацию ДПВ после хроматографического анализа, водород относили к массе приповерхностных слоев.

Строили три графика изменения концентрации водорода (общего, остаточного и диффузионно-подвижного) в образцах. На рис. 2 представлены кинетические диаграммы электролитического наводороживания и перераспределения водорода по состояниям, а также изменение сопротивления отрыву стали 18 ХГМФ.

Кинетику влияния водорода на сопротивление сталей отрыву изучали следующим образом. Образцы без нагрузки наводороживали в сероводородсодержащих водных средах. После выдержки различной продолжительности образцы извлекали из растворов, высушивали фильтровальной бумагой и потоком теплого воздуха и тут же испытывали на растяжение со скоростью нагружения 30 мм в минуту на разрывной машине FM-500. (Время от момента извлечения образцов из раствора до испытания контролировали, оно составляло ~1,5 мин.) Записывали диаграммы нагружения.

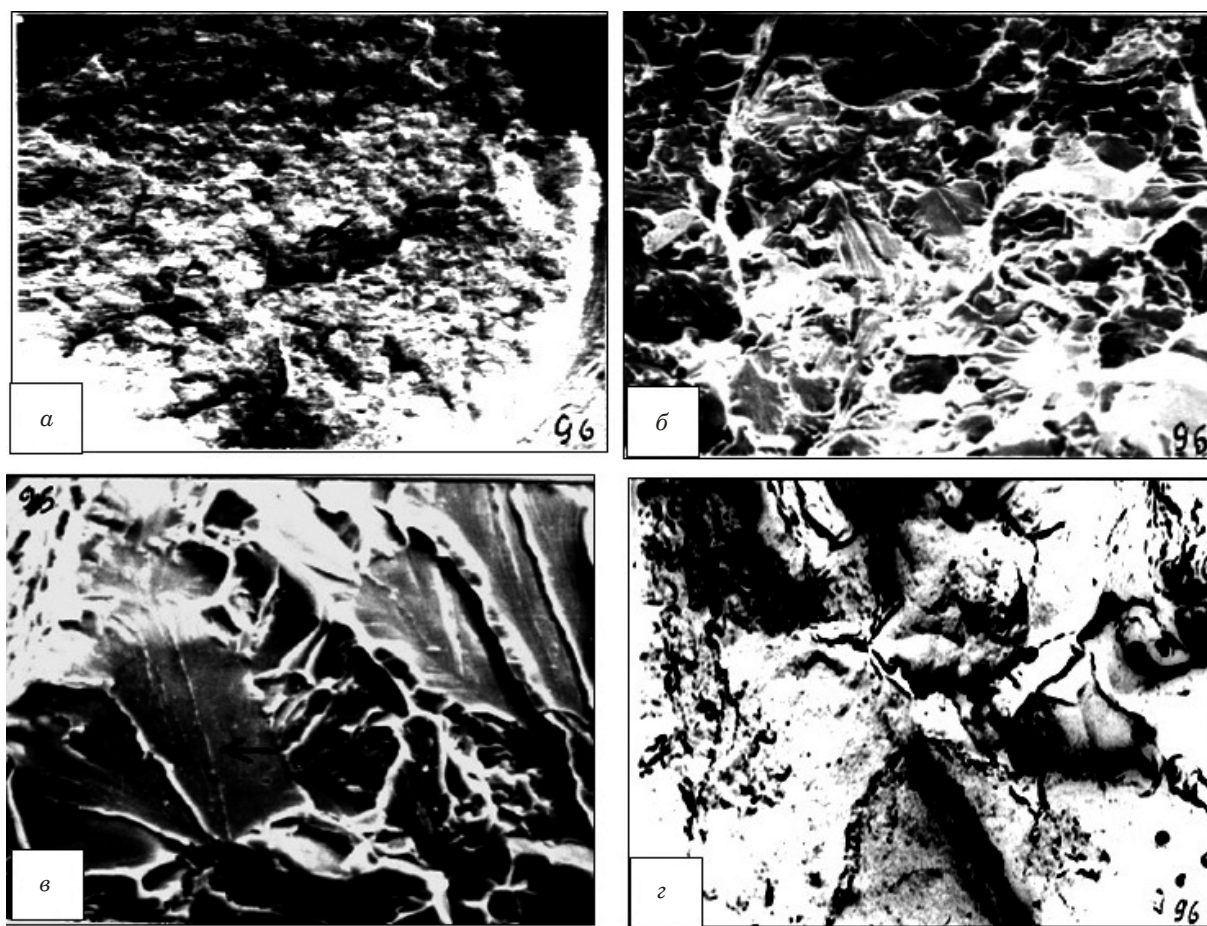


Рис. 4. Строение изломов образцов из стали 18ХГМФ после трех часов наводороживания (стадия обратимого разупрочнения): *a – в* — сканирующая микроскопия, увеличение 50, 1000, 3000 соответственно; *г* — электронная микроскопия (угольная реплика), увеличение 6000

Fig. 4. The structure of the fractures of steel samples (18KhGMF) after 3 h of hydrogenation (stage of reversible softening): *a – c* — scanning microscope, magnification 50, 1000, 3000, respectively; *d* — electron microscopy (carbon replica), magnification 6000

В результате проведенных кинетических исследований впервые получены зависимости сопротивления отрыву (микросколу) от концентрации диффузионно-подвижного и молизванного водорода в зоне микроскола.

Обсуждение результатов

Из рис. 2 видно, что сопротивление отрыву S изменяется синхронно с кинетическими превращениями абсорбированного водорода. Это изменение наиболее выражено в условиях нестационарной диффузии, когда водород в металле находится в диффузионно-подвижном состоянии и может покидать твердую фазу при комнатной температуре. Сопротивление отрыву S резко снижается с увеличением концентрации подвижного водорода и заметно восстанавливается при уменьшении его концентрации в связи с переходом в связанное состояние, а по мере увеличения концентрации молизванного водорода происходит снова понижение сопротивления отрыву S .

Стадийность кинетики развития повреждаемости металла в процессе электролитического наводороживания обусловлена кинетическими превращениями абсорбированного водорода. Первая стадия является обратимой в том смысле, что выдержка образцов при комнатной температуре приводит к эффузии ДПВ и восстановлению свойств. Вторая стадия незначительного восстановления прочности обусловлена уменьшением концентрации подвижного водорода в связи с его переходом в связанное состояние. Третья стадия необратима и обусловлена развитием коллекторов молекулярного водорода. Полученная трехстадийная зависимость изменения сопротивления отрыву с учетом состояний водорода подтверждает и объясняет известное разделение ВХ на обратимую и необратимую влиянием диффузионно-подвижного и связанного водорода соответственно.

Таким образом, испытания цилиндрических образцов с кольцевым надрезом в условиях реализации отрыва показали, что зона проникнове-

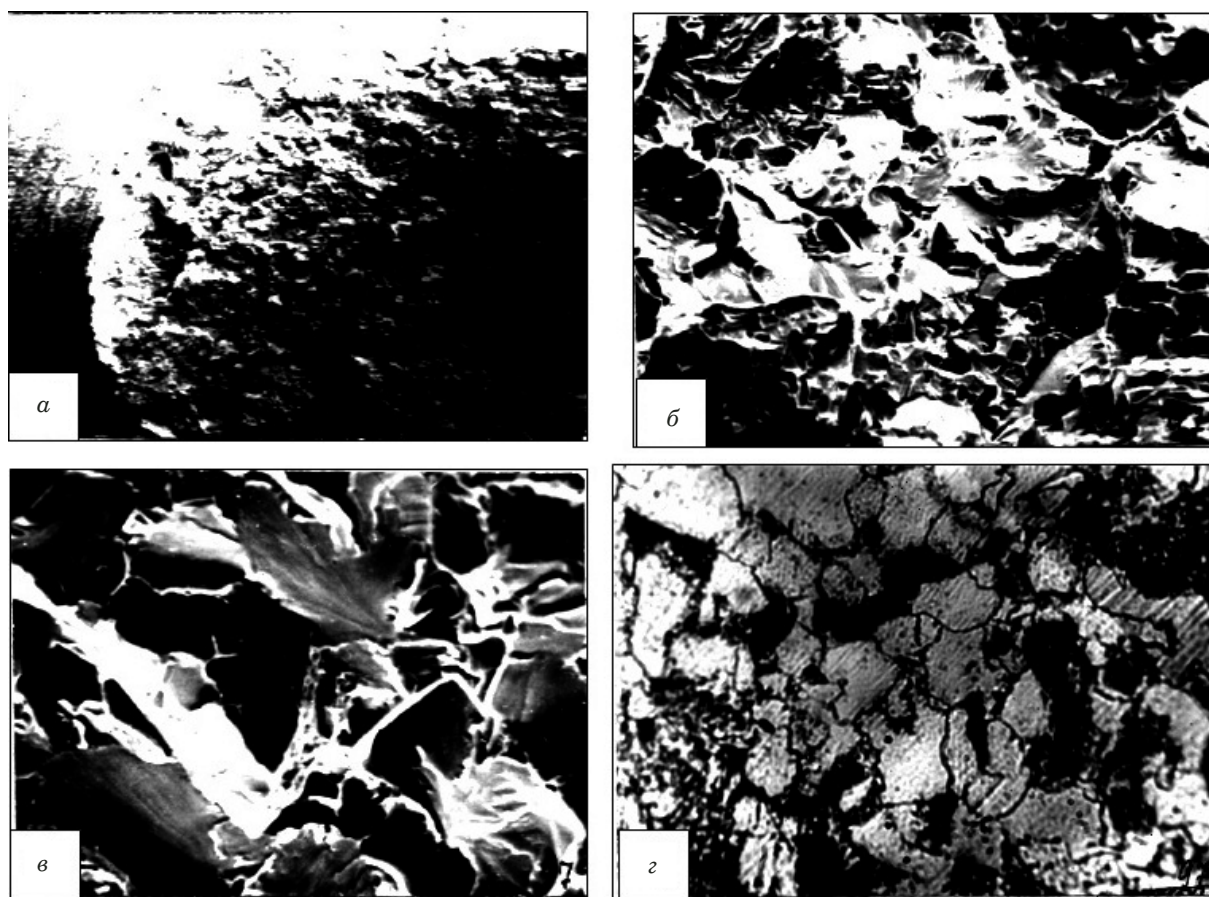


Рис. 5. Строение изломов (а – в) и микроструктура (г) образцов из стали 18 ХГМФ после 4,5 часов наводороживания (стадия незначительного восстановления прочности): а – в — сканирующая микроскопия, увеличение 50, 1000, 3000 соответственно; г — электронная микроскопия (угольная реплика), увеличение 1000

Fig. 5. The fracture structure (a – c) and microstructure (d) of steel samples (18KhGMF) after 4.5 h of hydrogenation (stage of slight strength recovery): a – c — scanning microscopy, magnification 50, 1000, 3000, respectively; d — electron microscopy (carbon replica), magnification 1000

ния электролитического водорода и область зарождения трещины отрыва (микроскола) совпадают. Другими словами, зона приповерхностного распределения водорода вблизи надреза является локальной областью реализации микроскола. Это дает возможность сопоставлять сопротивление отрыву и локальную концентрацию водорода в зоне разрушения образцов.

В связи с полученными результатами представлялось необходимым избирательно исследовать влияние активного и связанного водорода на структурные превращения в стали.

Исследование изломов образцов стали 18ХГМФ проводили после разрыва исходных (без водорода) образцов и образцов на различных стадиях водородной хрупкости: при обратимом разупрочнении (наводороживание в течение 3 ч), незначительном восстановлении прочности (4,5 ч) и необратимом охрупчивании (25 ч). Изломы изучали на микроскопе МБС-2, сканирующем электронном микроскопе Cwiskscan-100. Основ-

ные результаты фрактографических исследований изломов представлены на рис. 3 – 6.

Изломы стали 18 ХГМФ без водорода (см. рис. 3) имеет структуру вязкого отрыва, характерную для пластичных сталей после растяжения цилиндрических образцов с глубоким острым надрезом. Наличие достаточно равномерно чередующихся крупных и мелких ямок обусловлено, как правило, неоднородностью структуры материала и, соответственно, неравномерностью пластической деформации. Неоднородность микроструктуры стали наглядно видна на рис. 5, г. Ямочная структура излома свидетельствует о том, что разрушение отрывом происходит по механизму слияния микропор, образующихся в процессе пластической деформации [5 – 10].

На стадии обратимого разупрочнения характер разрушения наводороженной стали резко меняется (см. рис. 4). Видны отдельные участки хрупкого скола кристаллов (а), плоские фасетки истинно хрупкого отрыва (б). Вид отрыва смешанный, т.е. разрушение происходит как внут-

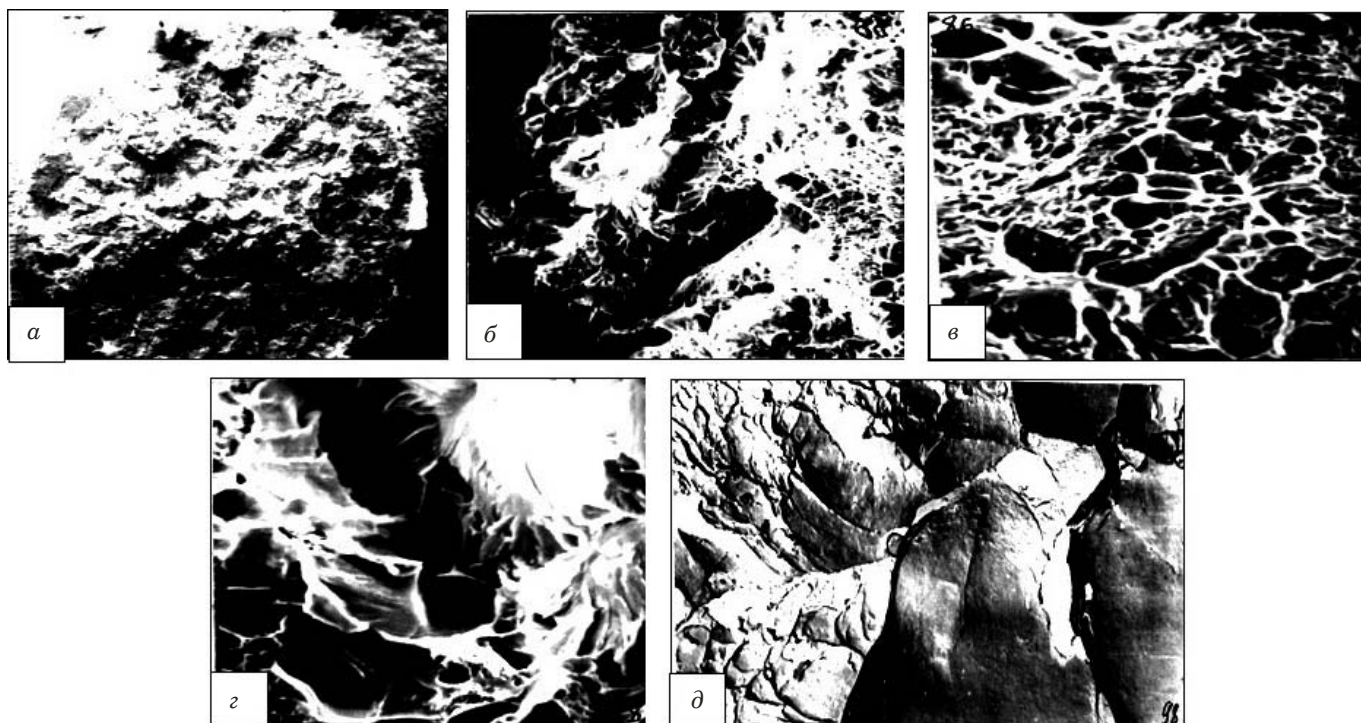


Рис. 6. Строение изломов образцов из стали 18ХГМФ после 25 часов наводороживания (стадия необратимого охрупчивания): *a – г* — сканирующая микроскопия, увеличение 50, 1000, 1000, 3000 соответственно; *д* — электронная микроскопия (угольная реплика), увеличение 6000

Fig. 6. The structure of the fractures of steel samples (18KhGMF) after 25 hours of hydrogenation (stage of irreversible embrittlement): *a – d* — scanning microscope, magnification 50, 1000, 1000, 3000, respectively; *e* — electron microscopy (carbon replica), magnification 6000

ризеренное с кристаллическим изломом, так и межзеренное с зернистым изломом. На фасетках (*в*) видны мелкие и крупные ступеньки. В результате на поверхности излома выявляется ручьи-стый излом, типичный для большинства хрупких изломов путем отрыва. Трещины зарождаются, как правило, на краю фасеток, откуда расходятся лучи-складки. На рис. 4, *г* при увеличении 6000 наблюдается сглаженный речной узор и достаточно гладкие поверхности фасеток [11 – 15].

На стадии незначительного восстановления прочности фрактограммы разрушения слегка изменяются (см. рис. 5, *a – в*). Излом остается хрупким, хотя можно заметить, что число и размеры хрупких сколов и крупных вертикальных ступенек уменьшаются.

На стадии необратимого охрупчивания наблюдаются явные изменения в структуре изломов (см. рис. 6). В изломе видны как плоские фасетки хрупкого отрыва, так и участки ямочной структуры, обусловленной слиянием микропор. Такая неоднородность излома свидетельствует о микролокальной неоднородности разрушения — наблюдаются признаки и хрупкого отрыва, и вязкого разрушения. Такое разрушение можно квалифицировать как квазиотрыв.

Выводы

Путем электрохимического насыщения цилиндрических образцов из стали установлено совпадение зоны проникновения электролитического водорода и области зарождения трещины отрыва. Зону приповерхностного распределения водорода можно считать локальной областью реализации микроскола при испытании на сопротивление отрыву. Это позволяет исследовать кинетику и концентрационные зависимости хрупкого разрушения стали под влиянием как диффузионно-подвижного, так и молизванного водорода, т.е. в условиях обратимой и необратимой водородной хрупкости.

С помощью установленного размерного эффекта проникновения электрохимически внедренного водорода в цилиндрические стальные образцы разного диаметра изучена водородная хрупкость стали при контроле локальной концентрации водорода в приповерхностном слое. В результате проведенных кинетических исследований впервые получены зависимости сопротивления отрыву (микросколу) от концентрации диффузионно-подвижного и молизванного водорода в зоне микроскола.

На основе электронно-фрактографического исследования изломов образцов стали 18ХГМФ

показано, что в соответствии со стадийностью развития хрупкости изменяется и морфология излома. Исходное вязкое разрушение сменяется типично хрупким отрывом при обратимой хрупкости. В дальнейшем, по мере развития необратимой хрупкости, наблюдается смешанное разрушение. Полученная трехстадийная зависимость изменения сопротивления отрыву с учетом состояний водорода подтверждает различную физическую природу процессов на различных стадиях водородной хрупкости и объясняет известное разделение водородной хрупкости на обратимую и необратимую влиянием диффузионно-подвижного и связанного водорода соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Полторацкий Л. М., Громов В. Е., Чинокалов В. Я. Водород в сталях и сплавах (современное состояние вопроса). — Новокузнецк: СибГИУ, 2008. — 162 с.
- Панченко О. В. К вопросу о методах определения диффузионного водорода / Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2011. № 9. С. 57 – 61.
- Савченков Э. А., Шашкова Л. В. Размерный эффект электрохимического проникновения водорода в стальные цилиндрические образцы / Известия РАН. Металлы. 1997. № 3. С. 169 – 174.
- Шашкова Л. В. О методическом подходе к изучению кинетики водородного охрупчивания сталей / Международный научно-исследовательский журнал. 2012. № 5(5). Ч. 1. С. 30 – 36.
- Богодухов С. И., Козик Е. С. Материаловедение. — Старый Оскол: ТНТ, 2014. — 536 с.
- Богодухов С. И., Гарипов В. С., Козик Е. С., Соловина Е. В. Термическая обработка твердого сплава Т14К8 / Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 12. С. 41.
- Guo Zhixing, Xiong Ji, Yang Mei, Jiang Cijin / J. Alloys and compounds. 2008. № 1 – 2. P. 157.
- Горелик С. С., Расторгев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСиС, 2002. — 360 с.
- Богодухов С. И., Гарипов В. С., Свиденко Е. В. Анализ физических и механических свойств твердых сплавов после упрочняющей обработки / Упрочняющие технологии и покрытия. 2016. № 5. С. 35 – 39.
- Александрова Л. И., Лошак М. Г., Горбачева Т. Б., Вираксина А. В. Рентгенографическое исследование термообработанных твердых сплавов WC — Co / Промышленное машиностроение. 1986. № 5. С. 93 – 98.
- Смирнова А. В., Кокорин Г. А. Электронная микроскопия в металловедении: справ. изд. — М.: Металлургия, 1985. — 192 с.
- Бондаренко В. А., Богодухов С. И. Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов: учебник. — М.: Машиностроение, 2000. — 144 с.
- Шмыков А. А. Справочник термиста. Изд. 2-е. — М.: Книга по требованию, 2012. — 290 с.
- Рыбин Ю. И. Математическое моделирование и проектирование технологических процессов обработки металлов. — СПб.: Наука, 2004. — 644 с.
- Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.

REFERENCES

- Poltoratski L. M., Gromov V. E., Chinukulu V. I. Hydrogen in steels and alloys (current state of the art). — Novokuznetsk: SibGIU, 2008. — 162 p. [in Russian].
- Panchenko O. V. To the question about the methods of determining the diffusion of hydrogen / Izv. vuzov. Machinostroenie. 2011. N 9. P. 57 – 61 [in Russian].
- Savchenko E. A., Cakhkova L. V. Size effect of electrochemical penetration of hydrogen into steel cylindrical samples / Izv. RAN. Metall. 1997. N 3. P. 169 – 174 [in Russian].
- Shashkova L. V. On the methodical approach to the study of the kinetics of hydrogen embrittlement of steels / Mezhd. Naych.-Issled. Zh. 2012. N 5(5). Part 1. P. 30 – 36 [in Russian].
- Bogodukhov S. I., Kozik E. S. Materials science. — Stary Oskol: TNT, 2014. — 536 p. [in Russian].
- Bogodukhov S. I., Garipov, V. S., Kozik E. S., Solosin E. V. Thermal treatment of hard alloy T14K8 / Zagotov. Proizv. Machinostr. 2012. N 12. P. 41 [in Russian].
- Guo Zhixing, Xiong Ji, Yang Mei, Jiang Cijin / J. Alloys and compounds. 2008. N 1 – 2. P. 157.
- Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. A. Radiographic and electronoptical analysis. — Moscow: MISiS, 2002. — 360 p. [in Russian].
- Bochodukhov S. I., Garipov V. S., Svidenko E. V. Analysis of the physical and mechanical properties of hard alloys after hardening treatment / Uproch. Tekhnol. Pokryt. 2016. N 5. P. 35 – 39 [in Russian].
- Aleksandrova L. I., Lochak M. G., Gorbacheva T. B., Vikarsina A. V. Radiographic examination heat treated WC — Co hard alloys / Promyshl. Machinostr. 1986. N 5. P. 93 – 98 [in Russian].
- Smirnova A. V., Kokorin G. A. Electron microscopy in metallurgy. Reference book. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 192 p. [in Russian].
- Bondarenko V. A., Bogodukhov S. I. Quality assurance and performance improvement of cutting tools. Schoolbook. — Moscow: Machinostroenie, 2000. — 144 p. [in Russian].
- Shmykov A. A. Handbook of heat-treater. 2nd edition. — Moscow: Kniga po trebovaniyu, 2012. — 290 p. [in Russian].
- Rubin Ya. I. Mathematical modeling and design of technological processes of metal processing. — St. Petersburg: Nauka, 2004. — 644 p. [in Russian].
- Umanskii Ya. S., Skakov Ya. A., Ivanov A. N., Rastorguev L. N. Crystallography, x-ray and electron microscopy. — Moscow: Metallurgiya, 1982. — 632 p. [in Russian].

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-67-69>

О ПЕРЕСМОТРЕ МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЫ ЕДИНИЦ (SI)

ON THE REVISION OF THE INTERNATIONAL SYSTEM OF UNITS (SI)

Международная система единиц (SI), принятая на XI Генеральной конференции по мерам и весам (ГКМВ) в 1960 г., является естественным развитием метрической системы мер, родившейся в XVIII в.

Из реализаций семи основных единиц SI наиболее уязвимым является килограмм — артефакт в виде платино-иридиевого цилиндра, который может быть уничтожен при стихийном бедствии или испорчен. Неясен вопрос стабильности приписанного ему номинала, так как за 100 лет сличений с национальными прототипами (1889 – 1991 гг.) выявилось расхождение их масс со временем на 50 мкг. Именно поэтому XXI ГКМВ (1999 г.) приняла Резолюцию 7 о необходимости проведения экспериментов национальными метрологическими институтами стран – членов Метрической конвенции по привязке единицы массы к фундаментальным константам. Это важно еще и потому, что определения ампера, моля и канделы зависят от определения килограмма. Одновременно неопределенность оценки тройной точки воды из-за содержания примесей, изотопного состава воды и т.п. вызывала необходимость переопределения кельвина. Секунда и метр уже по определению были привязаны к физическим константам.

На 93-м заседании Международного Комитета мер и весов (МКМВ) (2004 г.) обсуждалась возможность переопределения килограмма, а на 94-м заседании в 2005 г. была принята Рекомендация о подготовительных мерах по переопределению килограмма, ампера, кельвина и моля с привязкой их к точно известным (т.е. имеющим нулевую неопределенность) значениям фундаментальных констант. Эта процедура была опробована в 1983 г. с введением нового определения метра при фиксированном значении скорости света. Теперь же надо было решить две задачи: во-первых, установить набор фундаментальных физических (определяющих) констант для переопределения четырех вышеозначенных единиц, а во-вторых, измерить (определить) выбранные константы, значения которых должны быть по-

том точно зафиксированы, с наивысшей доступной точностью, чтобы была гарантирована уже достигнутая точность эталонных значений обсуждаемых единиц величин. Набор для переопределений был установлен в составе постоянной Планка, элементарного заряда электрона, постоянной Больцмана и постоянной Авогадро соответственно. Для оценки этих констант значения относительных стандартных неопределенностей должны были составлять менее $2 \cdot 10^{-8}$ для постоянной Планка и постоянной Авогадро, менее $1 \cdot 10^{-8}$ для элементарного заряда электрона и менее $1 \cdot 10^{-6}$ для постоянной Больцмана.

В 2017 г. международный Комитет по численным данным для науки и техники (CODATA) на основании результатов исследований, проведенных в метрологических институтах, подготовил и опубликовал согласованные значения этих констант, что позволило МКМВ принять решение о рекомендации к утверждению новых определений на XXVI ГКМВ и о реформировании всей Международной системы единиц. Такое историческое решение было принято 16 ноября 2018 г. в Версале с трансляцией этого события на весь мир. Теперь определения всех семи основных единиц сформулированы единообразно, связывая их с точными значениями выбранных определяющих констант.

Предполагается, что в реформированной Международной системе единиц не будут заданы конкретные методы реализации основных единиц. Важно, чтобы они обеспечивали необходимую точность и прослеживаемость к соответствующей константе.

Ниже приведен полный текст Резолюции 1 «О пересмотре Международной системы единиц», принятой XXVI ГКМВ.

Резолюция 1

Генеральная конференция по мерам и весам (ГКМВ) на своем 26-м заседании, **принимая во внимание**, что

существенными требованиями Международной системы единиц (SI) являются ее единообразие и доступность во всем мире для целей международной торговли, высокотехнологичного производства, защиты здоровья и безопасности населения, охраны окружающей среды, изучения глобальных изменений климата и фундаментальной науки;

единицы системы SI должны сохранять стабильность в течение длительного периода времени, быть внутренне непротиворечивыми и пригодными для практической реализации, опираясь на современное теоретическое описание природных явлений, выполненное на наивысшем доступном уровне;

пересмотр системы SI, призванный обеспечить выполнение этих требований, был инициирован в соответствии с Резолюцией 1, получившей единогласное одобрение на 24-м заседании ГКМВ (2011 г.) и подробно излагающей новые способы описания системы SI, которые основаны на использовании набора из семи определяющих констант, восходящих к фундаментальным физическим и другим природным постоянным, из которых могут быть выведены определения семи основных единиц измерений;

необходимые условия для утверждения такой пересмотренной версии SI, сформулированные на 24-м (2011 г.) и подтвержденные на 25-м заседании ГКМВ (2014 г.), к настоящему времени выполнены,

постановляет, что начиная с 20 мая 2019 г. Международная система единиц, SI, должна рассматриваться как система единиц, в которой:

значение частоты невозмущенного сверхтонкого перехода основного состояния атома цезия-133 $\Delta\nu_{Cs}$ составляет 9 192 631 770 Гц;

значение скорости света в вакууме c составляет 299 792 458 м/с;

значение постоянной Планка h составляет $6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34}$ Дж · с;

значение элементарного заряда e составляет $1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ Кл;

значение постоянной Больцмана k составляет $1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

значение постоянной Авогадро N_A составляет $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

световая эффективность монохроматического излучения с частотой $540 \cdot 10^{12}$ Гц $K_{cd'}$ составляет 683 лм/Вт,

где герц, джоуль, кулон, люмен и ватт с обозначениями Гц, Дж, Кл, лм и Вт соответственно соотносятся с единицами: секундой, метром, килограммом, ампером, кельвином, молем и канделой с обозначениями с, м, кг, А, К, моль и кд соответственно таким образом, что Гц = с⁻¹, Дж =

$$= \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}, \text{Кл} = \text{А} \cdot \text{с}, \text{лм} = \text{кд} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{м}^{-2} = \text{кд} \cdot \text{ср}, \text{а Вт} = \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3},$$

учитывает то, каким образом изменения согласно Резолюции 1, одобренной на 24-м заседании ГКМВ (2011 г.), должны повлиять на использование основных единиц системы SI, и подтверждает внесение таких изменений в приведенных далее Приложениях к настоящей Резолюции, имеющих с ней одинаковую силу;

приглашает Международный комитет мер и весов заняться подготовкой новой редакции публикуемой им брошюры под заголовком «Международная система единиц» и привести в ней полное описание пересмотренной системы SI.

Приложение 1. Прекращение действия прежних определений основных единиц

Из нового определения SI, представленного выше, следует, что начиная с 20 мая 2019 г. прекращают свое действие:

определение секунды, введенное в обращение в 1967/68 гг. (13-е заседание ГКМВ, Резолюция 1);

определение метра, введенное в обращение в 1983 г. (17-е заседание ГКМВ, Резолюция 1);

определение килограмма, введенное в обращение в 1889 г. (1-е заседание ГКМВ, 1889 г., 3-е заседание ГКМВ, 1901 г.) и основанное на значении массы международного прототипа килограмма;

определение ампера, введенное в обращение в 1948 г. (9-е заседание ГКМВ) и основанное на определении, которое было предложено МКМВ (1946 г., Резолюция 2);

определение кельвина, введенное в обращение в 1967/68 гг. (13-е заседание ГКМВ, Резолюция 4);

определение моля, введенное в обращение в 1971 г. (14-е заседание ГКМВ, Резолюция 3);

определение канделы, введенное в обращение в 1979 г. (16-е заседание ГКМВ, Резолюция 3);

решение об утверждении условных значений постоянной Джозефсона K_{J-90} и постоянной фон Клитцинга R_{K-90} , принятое МКМВ (1988 г., Рекомендации 1 и 2) в соответствии с запросом ГКМВ (18-е заседание ГКМВ, 1987 г., Резолюция 6) о реализации представлений вольты и ома, устанавливаемых на основе эффекта Джозефсона и квантового эффекта Холла соответственно.

Приложение 2.

Статус констант, ранее использовавшихся в прежних определениях единиц

Из нового определения SI и рекомендованных значений в соответствии с материалами специального согласования значений физических величин за 2017 г., подготовленными Комитетом по данным для науки и техники (Committee on Data for Science and Technology — CODATA), на которых основываются значения определяющих констант, вступающие в силу 20 мая 2019 г., следует, что:

масса международного прототипа килограмма $m(K)$ равняется 1 кг в пределах относительной стандартной неопределенности, соответствующей неопределенности рекомендованного значения h на момент принятия настоящей Резолюции, т.е. $1,0 \cdot 10^{-8}$, а в будущем ее значение будет определяться экспериментальным путем;

магнитная проницаемость вакуума μ_0 равняется $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн $\cdot$ м $^{-1}$ в пределах относительной стандартной неопределенности, соответствующей неопределенности рекомендованного значения тонкоструктурной постоянной α на момент принятия настоящей Резолюции, т.е. $2,3 \cdot 10^{-10}$, а в будущем ее значение будет определяться экспериментальным путем;

термодинамическая температура тройной точки воды T_{TPW} равняется 273,16 К в пределах относительной стандартной неопределенности, близко соответствующей неопределенности рекомендованного значения k на момент принятия настоящей Резолюции, т.е. $3,7 \cdot 10^{-7}$, а в будущем ее значение будет определяться экспериментальным путем;

молярная масса углерода-12, $M(^{12}\text{C})$, равняется $0,012$ кг $\cdot$ моль $^{-1}$ в пределах относительной стандартной неопределенности, соответствующей неопределенности рекомендованного значения $N_A h$ на момент принятия настоящей Резолюции, т.е. $4,5 \cdot 10^{-10}$, а в будущем ее значение будет определяться экспериментальным путем.

Приложение 3.

Основные единицы системы SI

В соответствии с новым определением системы SI, представленным как набор фиксированных числовых значений определяющих констант, каждая из семи ее основных единиц может быть в зависимости от необходимости описана при помощи одной или нескольких таких констант для получения следующих определений, вступающих в силу 20 мая 2019 г.:

секунда (условное обозначение — с) — единица времени в системе SI, которая определяется путем принятия фиксированного числового значения частоты $\Delta\nu_{Cs}$ невозмущенного сверхтонкого перехода основного состояния атома цезия-133 равным 9 192 631 770 в единицах Гц, где герц соответствует с $^{-1}$;

метр (м) — единица длины в системе SI, которая определяется путем принятия фиксированного числового значения скорости света в вакууме c равным 299 792 458 в единицах м/с, где секунда определена через $\Delta\nu_{Cs}$;

килограмм (кг) — единица массы в системе SI, которая определяется путем принятия фиксированного числового значения постоянной Планка h равным $6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34}$ в единицах Дж $\cdot$ с, что соответствует кг $\cdot$ м $^2 \cdot$ с $^{-1}$, где метр и секунда определены через c и $\Delta\nu_{Cs}$;

ампер (А) — единица силы электрического тока в системе SI, которая определяется путем принятия фиксированного числового значения элементарного заряда e равным $1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ в единицах Кл, что соответствует А $\cdot$ с, где секунда определена через $\Delta\nu_{Cs}$;

кельвин (К) — единица термодинамической температуры в системе SI, которая определяется путем принятия фиксированного числового значения постоянной Больцмана k равным $1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ в единицах Дж $\cdot$ К $^{-1}$, что соответствует кг $\cdot$ м $^2 \cdot$ с $^{-2} \cdot$ К $^{-1}$, где килограмм, метр и секунда определены через h , c и $\Delta\nu_{Cs}$ соответственно;

моль (моль) — единица количества вещества в системе SI: один моль содержит ровно $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23}$ элементарных структурных единиц, что соответствует фиксированному числовому значению постоянной Авогадро N_A в единицах моль $^{-1}$ и называется числом Авогадро; количество вещества в некоторой системе, обозначаемое символом n , является мерой числа заданных элементарных структурных единиц, в качестве которых могут выступать атомы, молекулы, ионы, электроны, а также любые другие частицы или группы частиц;

кандела (кд) — единица силы света в заданном направлении в системе SI, которая определяется путем принятия фиксированного числового значения световой эффективности монохроматического излучения с частотой $540 \cdot 10^{12}$ Гц K_{cd} равным 683 в единицах лм $\cdot$ Вт $^{-1}$, что соответствует кд $\cdot$ ср $\cdot$ Вт $^{-1}$, или кд $\cdot$ ср $\cdot$ кг $^{-1} \cdot$ м $^{-2} \cdot$ с 3 , где килограмм, метр и секунда определены через h , c и $\Delta\nu_{Cs}$ соответственно.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-70-78>

ПРИМЕНЕНИЕ РИСК-ОРИЕНТИРОВАННОГО МЫШЛЕНИЯ В ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

© Светлана Николаевна Гусарова^{1*}, Юлия Михайловна Ерохина²,
Ольга Викторовна Кузьмичева¹

¹ Учебно-научный центр систем менеджмента и сертификации НИТУ «МИСиС», Россия, 115035, Москва, 2-й Кадашевский пер., 12, стр. 1; *e-mail: gusarova.sn@mail.ru; olgakuzm59@mail.ru

² ФГУП «ВНИИ СМТ» — ООО «Центр Содействие», Россия, 117418, Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, корп. 2; e-mail: yuliyaerokhina@mail.ru

*Статья поступила 25 марта 2019 г. Поступила после доработки 24 апреля 2019 г.
Принята к публикации 29 апреля 2019 г.*

В ноябре 2017 г. вышла новая версия ISO/IEC 17025:2017, а в 2019 г. на базе этого документа скоро появится новая редакция ГОСТ ИСО/МЭК 17025. В новом документе усилен акцент на организационную деятельность испытательной лаборатории (ИЛ) по обеспечению качества, включая применение процессного подхода и менеджмента рисков, которые можно отнести к основным инструментам системы менеджмента качества (СМК) ИЛ. Цель статьи — помочь ИЛ обеспечить плавный переход от выполнения требований действующего стандарта ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 к его новой версии на основе применения процессного подхода и риск-ориентированного мышления, причем основное внимание уделено реализации требований по управлению рисками. В статье рассмотрены этапы и цели процесса управления рисками, приведены варианты системного подхода по управлению рисками в ИЛ с учетом начальной и последующих стадий совершенствования этого процесса. Предложены конкретные рекомендации по внедрению менеджмента рисков в ИЛ с описанием процесса управления рисками в лаборатории в рамках жизненного цикла ее продукции или основного бизнес-процесса. Приведены примеры оценки рисков в ИЛ с использованием эффективных инструментов: «мозгового штурма» и «матрицы последствий и вероятностей». Показаны направления совершенствования менеджмента рисков с переходом к более детальной оценке и управлению рисками уже в рамках деятельности лаборатории. Намечены пути дальнейшего совершенствования СМК ИЛ в части постановки целей и задач с учетом оценки и управления рисками не только в рамках внутреннего контекста самой лаборатории и организации, в состав которой она входит, но и с учетом внешнего контекста — воздействия внешней среды.

Ключевые слова: испытательная лаборатория; управление рисками; процессный подход.

USING OF RISK-ORIENTED THINKING IN TESTING LABORATORIES

© Svetlana N. Gusarova^{1*}, Yuliya M. Erokhina², Olga V. Kuzmicheva¹

¹ National Research Technological University “MISiS” (NRTU “MIS&S”), 12-1 2nd Kadashevsky per., 115035, Moscow, Russia; *e-mail: gusarova.sn@mail.ru; olgakuzm59@mail.ru

² Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute for Standardization of Materials and Technologies” (FSUE “VNIISMT”) — LLC “Center for Assistance”, 31-2 Nakhimovsky pr-t, 117418, Moscow, Russia; e-mail: yuliyaerokhina@mail.ru

Received March 25, 2019. Revised April 24, 2019. Accepted April 29, 2019.

A new version of ISO/IEC 17025:2017 released in November 2017, and a new version of GOST ISO/IEC 17025 developed on the basis of this document which is to appear in 2019 are discussed. An emphasis is made on the concept of management and operation of testing industrial laboratories (IL) in quality assurance, including application of the process approach and risk management which are considered the main tools of the quality management system (QMS) of testing laboratories. The goal of the article is to provide practical assistance in ensuring a smooth transition of IL from meeting the requirements of the current GOST ISO/IEC 17025–2009 standard to the new version based on the aforementioned process approach and risk-based thinking, the main focus being on the embodiment of risk management requirements. We consider the stages and objectives of the risk management process and options for a systematic approach to risk management, taking into account the initial and subsequent stages of further improvement of the process. Specific recommendations for risk management implementation in IL with a description of the risk management process in the laboratory within the life cycle of the laboratory products or the main business process are proposed. Examples of risk assessment in IL using effective tools: “brainstorm” and

“matrix of consequences and probabilities” are presented. The guidelines of improving risk management and subsequent the transition to a more detailed assessment and management of risks are specified and exemplified in the framework of the IL activity. The directions of further developing the QMS of IL regarding setting goals and objectives are outlined taking into account risk assessment and risk management both within the internal context of the laboratory and the enterprise, and with allowance for the external environmental impact.

Keywords: testing laboratory; risk management; process approach.

Введение

Организации и ее структурным подразделениям в соответствии с требованиями последней версии ISO 9001 [1] к системе менеджмента качества (включая ИЛ) в рамках документирования СМК необходимо:

а) идентифицировать и описать свои процессы и их взаимодействие;

б) оценить риски процессов и СМК в целом, определить значимые риски, разработать и реализовать превентивные меры по их устранению и/или минимизации.

Версия 3 ISO/IEC 17025:2017 [2], которая также регламентирует деятельность ИЛ, содержит три основных изменения: новую структуру, ориентацию на применение процессного подхода и менеджмента рисков при организации работы ИЛ и функционировании ее СМК.

Следует подчеркнуть, что способы применения и описания процессов ИЛ в данной статье подробно не рассматриваются, поскольку этот вопрос требует отдельного обсуждения. Но выделить оценку рисков от процессов системы менеджмента (СМ) лаборатории и организации, в состав которой она входит, нельзя из-за их тесной взаимосвязи.

Оценка российских публикаций по новому подходу к организации деятельности ИЛ через менеджмент рисков показывает, что эта тема пока обсуждается мало и, как правило, в теории. Однако лабораториям в скором времени придется решать эту задачу самостоятельно.

Цель данной статьи — предложить практические рекомендации по выполнению новых (и в скором времени — обязательных) требований по применению ИЛ в своей деятельности нового инструмента — риск-ориентированного мышления. В статье описаны разные варианты его использования в ИЛ, которые помогут лабораториям подготовиться и плавно перейти к системному управлению рисками с помощью новых инструментов для совершенствования СМК и своей деятельности в целом.

Процесс управления рисками, цели и основные этапы

Процессы ИЛ и преимущество процессного подхода достаточно долго обсуждали в публика-

циях, первое появление которых было связано с реализацией принципов процессного и системного подходов, заявленных в ранних версиях ISO 9000 и ISO 9001, например [3 – 4]. Однако если раньше для ИЛ применение этих подходов носило рекомендательный характер, то с появлением новых версий стандартов [1] и [2] эта рекомендация переходит уже в разряд требований.

Хотя реализация процессного подхода в ИЛ в данной статье не обсуждается, однако для того, чтобы продемонстрировать его применение, можно порекомендовать лабораториям взять за основу при оформлении Руководства по качеству пример идентификации основных процессов ИЛ и их взаимодействия, приведенный в Приложении В [2]. Анализ новых требований к испытательным лабораториям при появлении стандарта [2] в полном объеме рассмотрен в работе [5], однако каких-либо конкретных рекомендаций по их выполнению в публикациях пока встречается мало.

С точки зрения последних версий нормативных документов (НД) [1] и [2] можно считать, что менеджмент рисков является принципиально новым требованием к ИЛ. Однако при ближайшем рассмотрении становится ясно, что требования по идентификации и управлению рисками не только знакомы лабораториям, но и частично ими выполняются, только эти превентивные меры по минимизации рисков рассматривались ранее в качестве «предупреждающих действий».

Поэтому можно с уверенностью сказать, что переход на новую версию ISO/IEC 17025 [2] в части применения риск-ориентированного мышления не будет для ИЛ слишком «революционным» и не должен вызвать особых затруднений ни у самих лабораторий, ни у аудиторов и экспертов при оценке соответствия деятельности ИЛ установленным требованиям. В этом и заключается преимущество любых элементов СМ — они хорошо встраиваются в уже имеющуюся систему.

Следует отметить, что в стандартах [1] и [2] нет требования по выполнению предупреждающих действий, а понятие «предупреждающее действие» выражено через применение риск-ориентированного мышления при формулировке требований к системе менеджмента качества (СМК) и/или к процессам лаборатории. Другими словами, процесс оценки рисков — это целая ло-

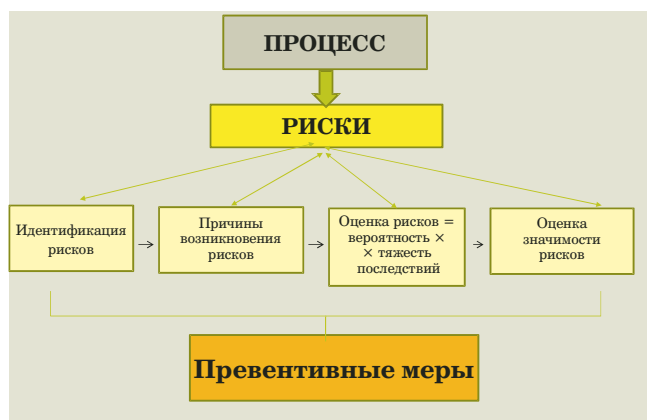


Рис. 1. Элементы процесса управления рисками

Fig. 1. The elements of the risk management process

гическая цепочка управления рисками, которая начинается с идентификации рисков, их оценки и ранжирования по значимости (в том числе, по их влиянию на достоверность полученных лабораторией результатов испытаний). Завершающим этапом процесса являются планирование и реализация превентивных мер по минимизации и/или устранению значимых рисков, когда лаборатория может с помощью этих мер снизить уровень риска до «допустимого» или «приемлемого» (рис. 1).

Другими словами, в рамках улучшения деятельности лаборатории и для обеспечения соответствия новым требованиям внедрения риск-ориентированного мышления процедуры идентификации потенциальных несоответствий, планирования, выполнения и оценки эффективности предпринятых превентивных мер переведены в формат УПРАВЛЕНИЯ РИСКАМИ (рис. 2). И лаборатории должны быть готовы в ближайшем будущем это продемонстрировать.

Для лучшего понимания предложенных ниже рекомендаций кратко поясним, в чем заключает-

ся риск-ориентированное мышление, и дадим необходимые комментарии. Для этой цели в табл. 1 приведены используемые в статье термины и определения со ссылками на первоисточники. Чтобы выполнить требования стандартов [1] и [2] по внедрению риск-ориентированного мышления, организации и ИЛ необходимо планировать и реализовывать действия, связанные с рисками и возможностями. Направление усилий на риски и возможности создает основу для повышения результативности СМК, достижения улучшенных результатов и предотвращение неблагоприятных последствий. Идентифицированные риски являются основой для постановки целей, планирования и функционирования процессов СМК и системы менеджмента в целом, которая сама является инструментом предупреждения несоответствий. При оценке рисков следует помнить, что не все процессы обладают одинаковым уровнем значимости рисков с точки зрения способности лаборатории достигать намеченных целей.

В свою очередь, в стандарте [2] сформулировано требование, в рамках которого лаборатория должна принимать во внимание риски, связанные с ее деятельностью, в том числе — с вопросами беспристрастности и конфиденциальности, для предотвращения или уменьшения нежелательных последствий и возможных сбоев в ее работе. Для этого лаборатория должна планировать действия по идентификации, оценке и управлению рисками (обработке рисков и возможностей), встраивая мероприятия по минимизации рисков в СМК и ее процессы и оценивая их результативность. При этом оценка рисков рассматривается как процесс оценивания риска, способного нанести вред с учетом адекватности уже существующих средств управления, чтобы принять решение, является ли риск «приемлемым» по оценке лаборатории, или нет.



Рис. 2. Логическая связь системы менеджмента ИЛ с процессом управления рисками

Fig. 2. Logical link of the IL management system and the risk management process

Практические рекомендации по применению методов и инструментов оценки и управления рисками в ИЛ

Отметим, что требования к организациям и лабораториям по формулировке методов управления рисками и наличию соответствующих документированных процедур в документах [1, 2] отсутствуют. Лаборатория сама берет на себя ответственность за принятие решений о том, какие риски ей необходимо рассматривать и учитывать в своей деятельности. Первый вопрос, на который должна ответить ИЛ при рассмотрении своих рисков: при наступлении каких потенциальных событий лаборатория не сможет достичь поставленных целей и какими мерами можно предотвратить эти события и уменьшить тяжесть их последствий? А в части реализации своих возможностей лаборатория должна ответить на вопрос: при наступлении каких благоприятных для нее событий она достигнет поставленных целей максимально эффективно (быстрее и с меньшими затратами) и сможет улучшить свою деятельность [5]?

Если обратиться к «Политике в области качества» любой ИЛ, то основная цель, как правило, декларируется в виде: «получение и предоставление заказчику достоверных результатов испытаний». Поэтому на первом этапе оценки рисков ИЛ следует обратить внимание на риски, связанные с появлением несоответствий, которые могут стать причиной получения недостоверных результатов испытаний. В этой связи оптимальным для ИЛ будет представление итогов оценки рис-

ков и планируемых (предпринятых) предупреждающих действий (превентивных мер) в Руководстве по качеству или в виде таблицы, или в виде реестра рисков. Представленная таким образом документированная информация является наглядным подтверждением того, что лаборатория планирует свои действия, связанные с рисками и возможностями, и интегрирует эти действия в СМ, улучшая свою деятельность. Последующий этап мониторинга процесса управления рисками позволит оценить результативность предпринятых действий.

На начальном этапе применения риск-ориентированного мышления лаборатории можно ограничиться качественной оценкой рисков и разработкой превентивных мер хотя бы в рамках жизненного цикла ее продукции (ЖЦП). Отметим, что продукцией лаборатории являются ее услуги по проведению испытаний и представлению результатов испытаний заказчику. Основные этапы ЖЦП по большому счету можно считать процессами деятельности лаборатории, которые являются обязательными составляющими ее основного бизнес-процесса — проведения испытаний. В самом общем случае ЖЦП ИЛ представлен на рис. 3. Каждая ИЛ имеет свой ЖЦП: далеко не все лаборатории осуществляют маркетинг и даже не всегда отбирают пробы. Поэтому некоторые этапы ЖЦП (или составляющие бизнес-процесса, представленного на рис. 3) лаборатория может исключить из рассмотрения с учетом специфики своей деятельности.

Таблица 1. Термины и определения по рискам

Table 1. Terms and definitions for risks

Термин	Определение
Риск	Влияние неопределенности (п. 3.7.9 [6]): 1) влияние неопределенности выражается в отклонении от ожидаемого результата; 2) неопределенность является состоянием, связанным с недостатком информации, понимания или знания о событии, его последствиях или вероятности; 3) риск часто определяют по отношению к потенциальным событиям и их последствиям или их комбинации; 4) риск часто выражается в терминах комбинации последствий события (включая изменения в обстоятельствах) и связанных с ними вероятностей возникновения.
Оценка риска	Процесс, охватывающий идентификацию риска (п. 3.5.1), анализ риска (п. 3.6.1) и сравнительную оценку рисков (п. 3.7.1 и 3.4.1 [7]).
Идентификация риска	Процесс определения, составления перечня и описания элементов риска (п. 3.5.1 [7]): 1) элементы риска могут включать в себя источники риска (п. 3.5.1.2), события (п. 3.5.1.3), их причины и возможные последствия (п. 3.6.1.3); 2) идентификация риска может также включать в себя теоретический анализ, анализ хронологических данных, экспертных оценок и потребностей причастных сторон (п. 3.2.1.1).
Управление (риском)	Меры, направленные на изменение риска (п. 3.8.1.1 [7]): 1) управление риском охватывает процессы, политику, устройства, методы и другие средства, используемые для модификации риска; 2) управление не всегда может привести к ожидаемым результатам изменения риска.
Допустимый риск	Риск (п. 1.1), который организация и причастные стороны (п. 3.2.1.1) готовы сохранять после обработки риска (п. 3.8.1) для достижения своих целей (п. 3.7.1.3 [7]).



Рис. 3. Жизненный цикл продукции ИЛ

Fig. 3. The life cycle of the IL products

Риск = Вероятность × Серьезность
(значимость) последствий

$$R = PW$$

где R — показатель потенциальной опасности (уровень риска); P — вероятность реализации риска (нанесения ущерба); W — возможный ущерб (тяжесть последствий).

Рис. 4. Общий подход к оценке рисков

Fig. 4. General approach to risk assessment

В любом случае на выбор методики оценки риска влияют практический опыт, навыки и возможности, а также специфика деятельности ИЛ, ограничение во времени и других ресурсах, цели и степень достижения ожидаемых результатов. Уровень оценки риска определяется как сочетание тяжести последствий (в данном случае — получения и предоставления недостоверных результатов испытаний) и вероятности наступления данного события (рис. 4). При разработке превентивных мер следует учитывать, что предпринятые действия, связанные с идентифицированными рисками, должны быть соизмеримы с их потенциальным влиянием на достоверность полученных результатов испытаний и устранение причин появления несоответствий.

Оценка риска предполагает использование качественного или количественного определения

риска для оценки его значимости и принятия решений при планировании и управлении процессами и СМК. Количественная (или балльная) оценка риска базируется на принципе, который иллюстрирует рис. 4. Лабораториям, которые никогда этим вопросом ранее не занимались, целесообразно остановиться на качественной оценке рисков. Другими словами, на первом этапе внедрения процесса управления рисками при выборе метода оценки рисков лабораториям целесообразно остановиться на простом, но хорошо работающем варианте «мозгового штурма», как это описано в Приложении В 1 [8]. Процесс управления рисками на начальном этапе может базироваться на экспертных оценках рисков, полученных межфункциональной командой лаборатории (коллективной экспертной оценке), причем уровень значимости идентифицированных рисков во всех случаях будет определен с учетом прошлого и настоящего опыта ИЛ.

Предложение по выбору в качестве инструмента оценки рисков метода «мозгового штурма» обосновано тем, что его альтернативный вариант — «количественная оценка рисков» — на начальном этапе применения в ИЛ может внести слишком большую степень неопределенности в полученные данные. Кроме того, следует ожидать, что трудозатраты для ИЛ будут значительно больше, поскольку методикам оценки рисков сотрудников лаборатории надо будет сначала обучить, а выбранные методы — документировать и опробовать на примере своей лаборатории, ее процессов и СМК.

На следующем этапе внедрения процесса управления рисками в ИЛ может быть применен эффективный и простой способ оценки — «Матрица последствий и вероятностей» или «Матрица рисков» [7], который рассмотрен в Приложении В 29 [8]. На рис. 5 приведен пример такой матрицы.

Этот метод, использующий шкалы последствий и вероятностей (по вертикали и горизонтали), успешно применяется для ранжирования уровней риска во многих организациях. Каждой шкале, как правило, принадлежат четыре или более точек градации, которым можно присваивать соответствующую балльную оценку (например, от одного балла до четырех). Соответственно, уровень риска при такой оценке будет изменяться от 1 до 16 (4×4) баллов.

Этот метод хорошо известен и применяется в лабораториях, входящих в состав организаций, которые имеют сертификаты соответствия требованиям [1, 9, 10]. Для его применения целесообразно установить и документировать правила идентификации и оценки рисков: определить размерность шкал, уровни значимости оцененных рисков, форму представления результатов оценки, ответственных, периодичность актуализации результатов оценки рисков и др. Следует добавить, что при оценке рисков считается необходимым идентифицировать и оценивать риски не только в обычных рабочих условиях, но и учитывать риски, которые могут возникнуть в нестандартных и форс-мажорных обстоятельствах.

Рекомендации по форме представления информации по управлению рисками лаборатории на первом этапе внедрения процесса управления рисками («мозговой штурм») приведены в табл. 2. Для пояснения предложенных рекомендаций табл. 2 частично заполнена для отдельного этапа ЖЦП ИЛ (анализ запросов на проведение работ по испытаниям с внешним заказчиком) с применением экспертной оценки значимости идентифицированных рисков по трем града-

Таблица 2. Пример идентификации и управления рисками испытательной лаборатории
Table 2. An example of risk identification and management in the testing laboratory

Этап ЖЦП	Возможный риск	Оценка значимости	Причина появления	Мероприятие по его минимизации	РК и/или ДИ (раздел, подраздел, пункт) *
Анализ запросов на проведение работ по испытаниям	Неполная или некорректная информация, представленная заказчиком в заявке на проведение испытаний	Значимый	Отсутствие в форме заявки требований по представлению необходимой информации	Разработка формы заявки с указанием всей необходимой для лаборатории информации по проведению испытаний и представлению ее заказчику. Контроль правильности оформления заявки со стороны лаборатории	Обратная связь с заказчиком, уточнение цели проведения испытаний на этапе оформления заявки, корректировка заявки на основе переговоров с заказчиком
			Низкая квалификация заказчика		
			Намеренное введение в заблуждение со стороны заказчика	Обратная связь с заказчиком. При выявлении неблагоприятных намерений заказчика — отказ от проведения работ	
	Неправильно поставленная задача по проведению испытаний со стороны лаборатории	Значимый	Недостаточная квалификация сотрудника лаборатории, ответственного за прием и регистрацию заявки	Обучение и длительная стажировка ответственного сотрудника, работа под руководством компетентного лица. Контроль правильности оформления и регистрации заявок на этапе их утверждения (валидации) руководителем лаборатории	100 %-ная предоплата при заключении контракта и выполнение заявки. Обратная связь с заказчиком. При выявлении намеренной ошибки со стороны заказчика — оформление дополнительной отчетности на проведение работ. Обратная связь с заказчиком. При выявлении неблагоприятных намерений заказчика — отказ от дальнейшего проведения работ.
			Намеренное или ненамеренное введение в заблуждение исполнителя со стороны заказчика		

* Эту колонку заполняет ИЛ в соответствии со своим Руководством по качеству.

Таблица 3. Пример идентификации и управления рисками ИЛ в процессе проведения внутреннего аудита
Table 3. An example of risk identification and management in the process of internal audit of IL

Этап процесса ВА	Возможный риск	Оценка значимости/балл	Причина появления	Мероприятие по его минимизации	РК и/или ДП (раздел, подраздел, пункт)
Планирование ВА на год, разработка новой Программы ВА	Не все элементы СМК ИЛ включены в Программу ВА	Значимый (4×3) = 12	Недостаточные знания и квалификация сотрудника ИЛ, ответственного за организацию и проведение аудитов	Повышение квалификации. Обучение на внешних курсах. Периодическая оценка результативности процесса ВА по итогам года и актуализация Программы ВА	
Программы ВА	Недостаточная совокупная компетентность аудиторов	Средний (3×2) = 6	Увольнение и/или должностные перемещения	Обучение и стажировка новых аудиторов, создание резерва, обучение аудиторов	
	Не учтены изменения НД и законодательных требований	Значимый (3×3) = 9	Не учтена корректировка Программы ВА, не проведен внеплановый ВА на соответствие новым критериям	Обучение сотрудников ИЛ и внутренних аудиторов новым требованиям, распростирающимся на деятельность лаборатории. Внесение изменений во внутренние документы ИЛ. Проведение внепланового ВА	
	Нерезультативный и малоэффективный процесс ВА из-за формального подхода к его проведению	Значимый (4×4) = 16	По итогам 12 ВА за прошлый год было выявлено всего 2 несоответствия	Повышение квалификации внутренних аудиторов. Обучение на внутренних семинарах и внешних курсах. Периодическая оценка результативности процесса ВА. Внедрение процедуры оценки качества деятельности внутренних аудиторов ИЛ	

циям: значимый, средний, малозначительный. Степеней градации может быть и больше, но риски, которые попали в разряд значимых, должны являться объектом пристального внимания со стороны лаборатории и, когда это возможно, сопровождаться разработкой, внедрением и реализацией превентивных мер. Если на данном этапе у лаборатории нет необходимых ресурсов для проведения мероприятий по снижению и/или устранению рисков, то необходимо осуществлять хотя бы контрольные меры. Таким образом, табл. 2 заполняется лабораторией по всем этапам ЖЦП с учетом ее реальной практики управления несоответствиями за прошлый период деятельности. Таблица может быть представлена в Приложении к Руководству по качеству или оформлена в виде отдельного «Реестра рисков и мероприятий ИЛ по их снижению», что предпочтительней, поскольку этот документ необходимо периодически пересматривать и актуализировать.

Сотрудникам лаборатории следует знать об обязательном условии по управлению рисками, регламентированном новыми редакциями стандартов-требований, например, [1, 9, 10] и в п. 8.7.1e) [2] — это мониторинг и периодический анализ оценки рисков, являющихся составной частью процесса управления рисками. Поэтому при любом изменении в деятельности лаборатории ей необходимо обратиться к документированному «Реестру рисков и мероприятий ИЛ по их снижению», чтобы принять решение о необходимости пересмотра уже идентифицированных рисков на предмет их актуальности и возможности перевода отдельных рисков в разряд допустимых. Кроме того, управление рисками неизбежно является составляющей частью процесса улучшения деятельности лаборатории, поэтому оценка его результативности должна быть учтена при планировании внутренних аудитов ИЛ и проведении анализа СМК со стороны руководства лаборатории.

Лабораториям, уже имеющим практический опыт в управлении рисками, целесообразно перейти к их более детальной оценке уже в рамках выполнения своих процессов. Вопрос оценки рисков на этапе внутреннего аудита (ВА) лаборатории рассмотрен в работе [11]. Этот процесс ИЛ упомянут в нашей статье в первую очередь потому, что уже в рекомендациях по планированию и организации аудита (п. 5.3.4 [12]) предлагалось оценивать его риски в целях устранения мешающих влияний и улучшения деятельности. Пример идентификации и управления рисками в рамках процесса внутреннего аудита ИЛ приведен в табл. 3. Следует отметить, что авторы статьи на этом примере постарались указать на типичные ошибки ИЛ в рамках данного процесса.

Пути совершенствования процесса управления рисками в ИЛ

Выше были рассмотрены некоторые аспекты оценки и управления рисками ИЛ, связанными, как правило, с ее ЖЦП и процессами, т.е. с внутренней средой или контекстом [1] ее функционирования, когда система управления рисками может обеспечить возможность реагировать на изменения, происходящие внутри организации и самой лаборатории. Если оценивать риски ИЛ только на этапах бизнес-процесса, то остаются за рамками рассмотрения риски обеспечения конфиденциальности, а также беспристрастности, конфликтов интересов, которые должны быть определены в ИЛ на постоянной основе (п. 4.1.4 и п. 4.1.5 [2]).

Угрозы для беспристрастности подробно перечислены в стандарте [15].

Лаборатория должна продемонстрировать, каким образом она выявляет и оценивает значимость этих рисков, исключает и/или снижает их. И вполне возможно, что предпринятые ранее лабораторией превентивные меры сведут уровень этих рисков к «приемлемым» для ИЛ. В любом случае оценку рисков надо осуществлять уже на этапе планирования изменений или улучшений в деятельности лаборатории. Конкретные рекомендации по правильности формулировок при оценке рисков в ИЛ, этапы планирования и применения методики оценки рисков с использованием матрицы рисков описаны в работе [13].

Как правило, процесс оценки рисков выполняется и совершенствуется по циклу Шухарта-Деминга «PDCA» [1, 5, 6, 9, 10]. Поэтому ИЛ следует в перспективе обратить внимание на обработку рисков, связанных с ожиданиями и потребностями внешних заинтересованных сторон: внешних заказчиков, провайдеров межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), надзорных организаций и др. Например, для аккредитованных испытательных лабораторий на новом этапе оценки рисков целесообразно обратить внимание на риски невыполнения требований Росаккредитации [14]. Это может быть для лабораторий следующей ступенью развития и совершенствования процесса управления рисками.

Выводы

1. Появление новых редакций стандартов-требований [1, 2] к деятельности ИЛ обязывает их в дальнейшем ориентироваться на применение процессного подхода и менеджмента рисков.

2. Рассмотрены основные подходы, цели и этапы процесса управления рисками в ИЛ, его место в планировании и совершенствовании деятельности лаборатории.

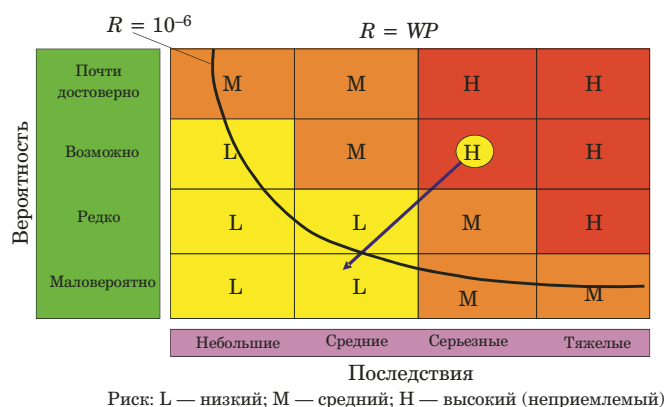


Рис. 5. Пример матрицы рисков

Fig. 5. An example of a risk matrix

3. Предложены оптимальные варианты выполнения требований к лаборатории по рассмотрению и учету рисков и возможностей, связанных с организацией ее деятельности, на этапах основного бизнес-процесса и процессов СМК.

4. Показаны способы интеграции процесса управления рисками в систему менеджмента лаборатории.

5. Определены направления дальнейшего совершенствования процесса управления рисками в ИЛ с учетом внутреннего и внешнего контекста ее среды.

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. <https://www.iso.org/ru/standard/66912.html> (дата обращения 26.06.2019).
- Гусарова С. Н., Инкин А. С., Васильева Е. В. Использование основных принципов ИСО 9000:2000 в системе менеджмента качества испытательных лабораторий / Партнеры и конкуренты. 2005. № 4. С. 6 – 11.
- Назарова И. Г., Карташова А. В. Процессный подход к системе менеджмента качества аналитических лабораторий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 2. С. 65 – 68.
- Болдырев И. В. ИСО/МЭК 17025:2017. Практические рекомендации по применению. — СПб.: Центр образовательных программ «Профессия», 2018. — 125 с.
- ГОСТ Р ИСО 9000–2015. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. — М.: Стандартинформ, 2015. 47 с.
- ГОСТ Р 51897–2011 / Руководство ИСО 73:2009. Менеджмент риска. Термины и определения. Стандартинформ, 2012. — 16 с.
- ГОСТ Р ИСО/МЭК 31010–2011. Менеджмент риска. Методы оценки риска. — М.: Стандартинформ, 2012. — 69 с.
- ГОСТ Р ИСО 14001–2016. Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению. — М.: Стандартинформ, 2016. — 31 с.
- ISO 45001:2018. Системы менеджмента профессионального здоровья и безопасности. Требования и руководство по применению. <http://www.iso.org/ru/standard/63787.html> (дата обращения 26.06.2019).

11. **Гусарова С. Н., Кузьмичева О. В.** Некоторые аспекты аудита испытательной лаборатории в свете указаний ИСО 19011:2011 / Современная лабораторная практика. 2012. № 2. С. 17 – 22.
12. ГОСТ Р ИСО 19011–2012. Руководящие указания по аудиту систем менеджмента. — М.: Стандартиформ, 2013. — 36 с.
13. **Горбунов А. В.** Управление рисками. Часть 1. Что такое риск и методика оценки / Современная лабораторная практика. 2018. Т. 44. № 4. С. 2 – 6.
14. Приказ Минэкономразвития от 28.08.2017 № 437 «Об утверждении индикаторов риска нарушения обязательных требований аккредитованными лицами». <http://fsa.gov.ru/index/staticview/id/192/> (дата обращения 26.06.19).
15. ГОСТ Р 54294–2010. Оценка соответствия. Беспристрастность. Принципы и требования. — М.: Стандартиформ, 2012. — 7 с.

REFERENCES

1. ISO 9001:2015 (E). Quality management systems. Requirements. — Geneva, 290 Copyright Office, 2015. — 29 p. [in Russian].
2. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/ru/standard/66912.html> (accede June 26, 2019) [in Russian].
3. **Gusarova S. N., Inkin A. S., Vasilyeva E. V.** Using the basic principles of ISO 9000:2000 in the quality management system of testing laboratories / Partnery i konkurenty. 2005. N 4. P. 6 – 11 [in Russian].
4. **Nazarova I. G., Kartashova A. V.** Management of analytical laboratory quality / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 2. P. 65 – 68 [in Russian].
5. **Boldyrev I. V.**, ed. ISO/IEC 17025:2017. Practical recommendations for use. — St. Petersburg: Professiya, 2018. — 125 p. [in Russian].
6. ISO 9000:2015. Quality management systems. Fundamentals and vocabulary. <https://www.iso.org/standard/45481.html> (accessed June 26, 2019).
7. ISO Guide73:2009. Risk management. Vocabulary. <https://www.iso.org/standard/44651.html> (accessed June 26, 2019).
8. IEC 31010:2009. Risk management. Risk assessment techniques. <http://www.iso.org/standard/51073.html> (accessed June 26, 2019).
9. ISO 14001:2015. Environmental management systems. Requirements with guidance for use. <https://www.iso.org/standard/60857.html> (accessed June 26, 2019).
10. ISO 45001:2018. Occupational health and safety management systems. Requirements with guidance for use. <https://www.iso.org/ru/standard/63787.html> (accessed June 26, 2019).
11. **Gusarova S. N., Kuzmicheva O. V.** Some aspects of the audit of the testing laboratory in the light of the instructions of ISO 19011:2011 / Sovr. Lab. Prakt. 2012. N 2. P. 17 – 22 [in Russian].
12. ISO 19011:2011. Guidelines for auditing management systems. <https://www.iso.org/standard/50675.html> (accessed June 26, 2019)¹.
13. **Gorbunov A. V.** Management of risks. Part 1. What is the risk and assessment methodology / Sovr. Lab. Prakt. 2018. Vol. 44. N 4. P. 2 – 6 [in Russian].
14. Order of the Ministry of Economic Development of 28.08.2017 N 437. On approval of risk indicators for violation of mandatory requirements by accredited persons. <http://fsa.gov.ru/index/staticview/id/1921> (accessed June 26, 2019) [in Russian].
15. State Standard GoST R 54294–2010. Conformity assessment. Impartiality. Principles and requirements. — Moscow: Standartinform, 2012. — 7 p. [in Russian].

¹ ISO 19011:2011 в 2018 г. был пересмотрен. В июле 2018 г. опубликован ISO 19011:2018.

Юбилей

Jubilee

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-79-82>

140 ЛЕТ НА СЛУЖБЕ КАЧЕСТВА

140 YEARS ON DUTY OF QUALITY

В сентябре исполняется 140 лет с момента создания лаборатории химического анализа при Адмиралтейских Ижорских заводах. Это время считается началом истории рождения Центральной лаборатории Ижорских заводов, «наследником» которой является ООО «ТК «ОМЗ-Ижора».

В приказе руководства Ижорскими заводами № 52 от 22 августа (3 сентября по новому стилю) 1879 г. отмечено: «По воле Его Императорского Высочества Генерал-Адмирала, при Ижорских заводах, для химического анализа металлов, должна быть устроена небольшая Лаборатория ...»

И уже через пять месяцев, в январе 1880 г., лаборатория приступила к работе. Ее штат состоял из руководителя, лаборанта, трех учеников и сторожа.

Еще один интересный факт из истории лаборатории приведен в книге С. И. Ривкина «Путеводная звезда» — приказом № 232 по Адмиралтейским Ижорским заводам от 4 сентября 1897 г. лаборатория изымалась из ведения заведующего стажежелезным отделом и превращалась в самостоятельную заводскую единицу с непосредственным подчинением начальнику заводов. В частности, в приказе было отмечено: «Лаборатория, преследуя цель научно-техническую, имеет право по личному своему усмотрению следить за тем или другим химическим процессом, совершающимся в разных отделах и мастерских заводов, заявив об этом непременно заведующему отдельной частью или мастеру и, воздерживаясь от каких-либо распоряжений, лаборатория может брать ту или иную пробу, делать испытания, что и записывать со своими заключениями в особую книгу и сообщать начальнику заводов на его усмотрение...

Заведующий стажежелезным отделом, мастера и техники означенного отдела должны извещать лабораторию о всяком изменении шихты в плавильных печах, извещать настолько своевременно, чтобы было возможно отобрать пробы, сделать анализ и представить на усмотрение начальника заводов результаты анализа и свои соображения...

В лабораторию должны сообщаться результаты всех механических испытаний, и она может потребовать для анализа порванный брусок».

Из этого следует, что уже более 100 лет назад сложились предпосылки обеспечения независимости и беспристрастности при проведении испытаний и исследований. Видно также, что интересы лаборатории не ограничивались только химическим анализом, лаборатория делала заключения по технологическим процессам и передавала их «... начальнику заводов на его усмотрение ...».



Автор: Татьяна Ивановна Титова — генеральный директор, научный руководитель НИЦ, доктор технических наук

Author: Tatyana Ivanovna Titova — General Director, Scientific Supervisor of the Research Center, Doctor of Technical Sciences



Рис. 1. Микрозондовый анализ неметаллических включений

Fig. 1. Microprobe analysis of non-metal inclusions

В 1904 г. на Ижорских заводах были созданы механическая и металлографическая лаборатории, в которых проводили различные испытания продукции, изучали внутреннее строение металла.

Начав свое существование с маленькой химической лаборатории, удовлетворяющей скромным требованиям небольшого производства, лаборатория Ижорских заводов быстро развивалась, превращаясь в жизненно необходимый заводской научно-технический центр, определяющий и решающий насущные научные проблемы производства.

В настоящее время традиции первой заводской лаборатории поддерживают и развивают Научно-исследовательский центр, Механический цех по изготовлению образцов и Лаборатория неразрушающего контроля, входящие в состав ООО «ТК «ОМЗ-Ижора». За последние годы проведено их существенное техническое перевооружение. Значительно обновлен парк аналитического оборудования, закуплено современное металлографическое и микрофрактографическое оборудование (рис. 1), планомерно обновляется оборудование для механических испытаний (рис. 2). В Научно-исследовательском центре широко используются современные программы по моделированию различных технологических про-

цессов, что позволяет совместно с имеющимся специализированным технологическим оборудованием разрабатывать или оптимизировать режимы выплавки сталей, температурные и технологические режимыковки и штамповки заготовок, различные виды термообработки. Для Лаборатории неразрушающего контроля приобретены современные приборы ультразвуковой и магнитопорошковой дефектоскопии (рис. 3). В Механическом цехе запущены высокопроизводительные станки для изготовления образцов, в том числе полностью заменены отдельные группы металлообрабатывающего оборудования.

Высокое качество изготовленных образцов, самих испытаний и исследований неоднократно отмечалось многочисленными заказчиками. ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» дважды входило в ТОП-10 лучших испытательных центров России — в 2010 и 2016 гг. Кроме того, в 2014 г. на конкурсе НИ-ТЕСН предприятие удостоилось золотой медали за создание современного замкнутого цикла производства комплектов образцов-свидетелей, предназначенных для загрузки в корпуса атомных реакторов, которые изготавливают ПАО «Ижорские заводы». На сегодняшний день по этой технологии уже изготовлено более 30 тысяч образцов-свидетелей для отечественных и зарубежных атомных электростанций.



Рис. 2. Испытания на статический изгиб и растяжение

Fig. 2. Slow-bend and tensile test



Рис. 3. Проведение ультразвукового контроля заготовок

Fig. 3. Ultrasonic control of the workpieces

Отдельного внимания заслуживает внедрение собственной автоматизированной системы управления информационными потоками при испытаниях и исследованиях. Программа позволяет отслеживать в режиме реального времени статус исполнения конкретной заявки, выполнять автоматизированное формирование протоколов и других отчетных документов по результатам испытаний, а также обеспечивать долгосрочное хранение данных, следить за сроками аттестации персонала и проверок средств измерений, выполнять другие необходимые для деятельности лабораторий функции.

Главное богатство любой компании — квалифицированный персонал. В ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» трудится команда профессионалов — как руководителей и специалистов, так и лаборантов, дефектоскопистов, рабочих, постоянно повышающих свою квалификацию. Ряд сотрудников без отрыва от работы защитили диссертации и имеют ученые степени.

В своей работе ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» тесно взаимодействует с головными материаловедческими организациями — ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» и НИЦ Курчатовский институт — ЦНИИ «КМ «Прометей» (кстати, ЦНИИ «КМ «Прометей» также вышел из «недр» Центральной лаборатории Ижорских заводов). За многие годы выполнено большое количество совместных научно-практических работ, направленных на разработку и совершенствование технологий изготовления оборудования ответственного назначения.

Благодаря накопленным знаниям, богатому опыту научно-практических работ, современной материально-технической базе, квалифицированному персоналу, ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» оказывает услуги не только качественно, но и в кратчайшие сроки, выполняет контроль и испытания с учетом современных требований, новых методов и стандартов. Подтверждением высоких компетенций является «двойная» аккредитация ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» — как в национальной системе («Росаккредитация»), так и международной системе ILAC-MRA, а также наличие двух лицензий Ростехнадзора, признание Российским морским регистром судоходства и сертифицированная система менеджмента качества в соответствии с международным стандартом ISO 9001:2015. Это позволяет нашим заказчикам — предприятиям Ижорской промышленной площадки выполнять самые сложные заказы, в том числе по требованиям зарубежных стандартов.

ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» осуществляет многогранную деятельность — разрушающий и неразрушающий контроль качества продукции, материаловедческую экспертизу и экспертизу безопасности, материаловедческое сопровождение производства изделий ответственного назначения, научно-исследовательские работы, производственный экологический контроль и др. Сохраняя традиции, коллектив ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» уверенно смотрит в будущее и готов участвовать в решении любых задач, связанных с оценкой качества продукции предприятий группы ОМЗ и других заказчиков.



ООО «ТК «ОМЗ-Ижора»

Россия, 196650, г. Санкт-Петербург, Колпино, Ижорский завод

тел.: (812) 322-8681, факс: (812) 322-8289

tc-omz-iz@omzglobal.com; www.omz-izlab.ru

