

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 6

2020

Том 86

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», 2020

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 20.06.2020
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

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Барковский Н. В. Идентификация Fe (IV) в оксидах химическими тест-методами 5
- Хабеев И. А., Царенко В. А., Хабеев С. И., Чехмарев В. С., Грузенкин Д. В. Разработка и внедрение методики рентгенофлуоресцентного определения золота в ювелирных сплавах в аналитическом центре ОАО «Красцветмет» 14

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Раковская Е. Г., Ягунова Л. К. Исследование влияния растягивающих напряжений на абсорбцию водорода при катодной защите стали в морской воде 24
- Сиротинкин В. П., Баранов О. В., Федотов А. Ю., Баринов С. М. Контроль фазового состава перспективных фосфатов кальция с использованием рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором. 29

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- К 50-летию Института физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН
Лепов В. В. Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации 36
- Яковлева С. П., Махарова С. Н. Фрактодиагностика технических объектов, разрушившихся при эксплуатации на севере 40
- Голиков Н. И., Сидоров М. М., Санников И. И., Родионов А. К. Исследование механических свойств металла газопровода после длительной эксплуатации в условиях Севера. 48
- Гуляев В. П., Петров П. П., Степанова К. В., Платонов А. А., Макаров М. И., Платонов М. А. Экспериментальное исследование микродеформации конструкционной стали при моделировании эксплуатационных условий 55
- Шарин П. П., Яковлева С. П., Акимова М. П., Попов В. И. Применение высокоразрешающих методов исследования при конструировании интерфейса алмаз – матрица для повышения стойкости алмазного инструмента 62

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Milton M., Donnellan A. Message from the BIPM and BIML Directors. World metrology day — 20th May 2020. Measurements for global trade . . . 72
- Гаппаров Д. Д., Сманова З. А., Тимченко Ю. В., Пирогов А. В. Валидация методики определения сульфата фрамицетина в лекарственном препарате «Фрамидекс» методом высокоэффективной жидкостной хроматографии 73

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

АЛЫМОВ Михаил Иванович,
чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

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,
академик 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
Штресмайера, Хорватия, Осиек

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

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
Барселона, 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, акад. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАН-
ДАШЕВ, 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), чл.-корр. РАН
М. И. АЛЫМОВ, 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, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬША-
КОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КА-
ЗАНЦЕВ, 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. ПЕРМЯ-
КОВ, 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

№ 6

2020
VOL. 86

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.
Dagnostika 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, 2020

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 20.06.2020
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

SUBSTANCES ANALYSIS

- Barkovskii N. V.** Identification of Fe (IV) in oxides by chemical test methods 5
Khabeev I. A., Tsarenko V. A., Khabeev S. I., Chekhmarev V. S., Gruzenkin D. V. Development and implementation of X-ray fluorescence technique for gold determination in jewelry alloys at the analytical center of the JSC "Krastsvetmet" 14

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Rakovskaya E. G., Yagunova L. K.** Study of the effect of tensile stresses on hydrogen absorption upon cathodic protection of steel in sea water 24
Sirotnkin V. P., Baranov O. V., Fedotov A. Yu., Barinov S. M. Control of the phase composition of advanced calcium phosphates using an x-ray diffractometer with a curved position-sensitive detector 29

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- To the 50th Anniversary of the V. P. Larionov
Institute of Physical-Technical Problems
of the North, Siberian Branch of the RAS
Lepov V. V. The Reliability and Lifetime of Engineering Systems in Extreme Operation Conditions 36
Yakovleva S. P., Makharova S. N. Fractographic diagnostics of technical objects fractured when operating in the North 40
Golikov N. I., Sidorov M. M., Sannikov I. I., Rodionov A. K. Study of the mechanical properties of the gas pipeline metal after long-term operation in conditions of the North 48
Gulyaev V. P., Petrov P. P., Stepanova K. V., Platonov A. A., Makarov M. I., Platonov M. A. Experimental study of micro-deformation of structural steel under simulation of operating conditions 55
Sharin P. P., Yakovleva S. P., Akimova M. P., Popov V. I. The use of high-resolution methods of research in the design of the diamond-matrix interface to increase the durability of the diamond tool 62

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Milton M., Donnellan A.** Message from the BIPM and BML Directors. World metrology day — 20th May 2020. Measurements for global trade . . . 72
Gapparov D. D., Smanova Z. A., Timchenko Yu. V., Pirogov A. V. Validation of the framycetin sulfate determination technique by HPLC in a Framidex medicinal preparation 73

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-yuriy@yandex.ru

ALYMOV Mikhail I.,

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

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.,

Academician 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. Bebesheko**; Academician 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); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; 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**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-5-13>

ИДЕНТИФИКАЦИЯ Fe (IV) В ОКСИДАХ ХИМИЧЕСКИМИ ТЕСТ-МЕТОДАМИ

© Николай Васильевич Барковский

Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН), Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Статья поступила 27 января 2020 г. Поступила после доработки 25 февраля 2020 г. Принята к публикации 22 апреля 2020 г.

Проведен сравнительный анализ поведения оксидов, содержащих железо (III) и железо (IV), в окислительно-восстановительных (ОВ) реакциях с органическими и неорганическими реагентами. Объектом для разработки тест-методов был оксид SrFeO_{3-x} , полученный методом твердофазного синтеза из SrCO_3 и Fe_2O_3 . Установлено, что Fe (IV) проявляет более сильные окислительные свойства, чем Fe (III), на основании чего найдены реагенты, позволяющие идентифицировать Fe (IV): бромоводородная кислота, комплекс Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, соли V (IV) и Mn (II), а также органические соединения — амины (дифениламин, *о*-толидин, бензидин) и красители (метилловый красный). Более сильные окислительные свойства Fe (IV) по сравнению с Fe (III) подтверждены потенциометрически различным характером изменения ЭДС в процессе растворения соответствующих оксидов в HCl. Оксид SrFeO_{3-x} не окисляет в кислых средах Mn (II) до Mn (VII), Cr (III) до Cr (VI), Ce (III) до Ce (IV), а в щелочных — Cu (II) до Cu (III). Поскольку исследуемый оксид окисляет ионы Cl^- ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,3583$ В) и Br^- ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087$ В) до соответствующих галогенов, но не окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^0 = 1,51$ В), оценочное значение стандартного ОВ потенциала $E_{\text{SrFeO}_{3-x}/\text{Fe}^{3+}}^0$ составляет 1,4 В. Впервые разработанная система аналитических тестов для дифференцирования Fe (IV) и Fe (III) позволит контролировать процессы синтеза сложных оксидов и фазообразования в системах, содержащих железо, щелочные и щелочноземельные металлы.

Ключевые слова: оксиды; валентное состояние; железо (IV); система Sr – Fe – O; тест-методы.

IDENTIFICATION OF Fe (IV) IN OXIDES BY CHEMICAL TEST METHODS

© Nikolay V. Barkovskii

Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, 2 Akademika Ossipyan ul., Chernogolovka, 142432, Russia; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Received January 27, 2020. Revised February 25, 2020. Accepted April 22, 2020.

A comparative analysis of the behavior of oxides containing Fe (III) and Fe (IV) in redox reactions with organic and inorganic reagents has been carried out. SrFeO_{3-x} oxide obtained by solid-phase synthesis from SrCO_3 and Fe_2O_3 has been an object to develop test methods. It has been shown that Fe (IV) exhibits the properties of a stronger oxidizer than Fe (III), thus providing a set of reagents which enable identification of Fe (IV): hydrobromic acid, Fe^{2+} complex with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, V (IV), and Mn (II) salts, and organic reagents, namely, amines (diphenylamine, *o*-tolidine, benzidine) and dyes (methyl red). Potentiometric method proved stronger oxidative properties of Fe (IV) compared to Fe (III) revealed in different character of changes in EMF during dissolution of the corresponding oxides in HCl. SrFeO_{3-x} oxide does not oxidize Mn (II) to Mn (VII), Cr (III) to Cr (VI), Ce (III) to Ce (IV) in acidic media, and Cu (II) to Cu (III) in alkaline media. Since the oxide under study oxidize Cl^- ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1.3583$ V) and Br^- ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1.087$ V) ions to the corresponding halogens, but does not oxidize Mn^{2+} to MnO_4^- ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^0 = 1.51$ V), an estimated value of the standard redox potential $E_{\text{SrFeO}_{3-x}/\text{Fe}^{3+}}^0$ is ~ 1.4 V. We have developed for the first time a system of analytical tests for differentiation of Fe (IV) and Fe (III) which can provide monitoring of the synthesis of complex oxides and phase formation in the systems containing iron, alkali and alkaline earth metals.

Keywords: oxide; valence state; iron (IV); Sr – Fe – O system; test methods.

Введение

Железо, переходный 3d-элемент, имеет широкий спектр валентных состояний (ВС) — II, III, IV, V, VI, VII и VIII [1 – 5]. Состояния IV – VIII считают высшими: наиболее изучены ферраты (VI) [3]. Высшие ВС железа реализуются преимущественно в оксидах щелочных (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Из простых высших оксидов известен только FeO_4 (ВС железа — VIII), не выделенный в кристаллическом состоянии и полученный в виде раствора в CCl_4 [5] экстракцией из анолита, образующегося при высоких плотностях тока в процессе анодного растворения особо чистого железа в концентрированном растворе щелочи. Результаты этой работы не подтверждены другими авторами и неубедительны. Автор недавно опубликованного обзора [3] считает, что оксид FeO_4 не существует, и до настоящего времени все попытки его синтеза были неудачными. Крайне скудны в литературе сведения о Fe (VII). Предположение о существовании железа в ВС VII и VIII подвергается резкой критике [6].

Кристаллические ферраты состава $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{M}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_5$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4$ (M^{I} — ЩМ, M^{II} — ЩЗМ) традиционно получают методом твердофазного синтеза (ТФС) [4, 7 – 12]. Для ферратов (VI) — $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ — разработаны методы «мокрого» окислительного синтеза или электролиза (анодное растворение железа в щелочных растворах) [3, 4, 13].

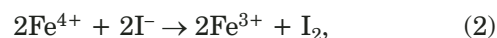
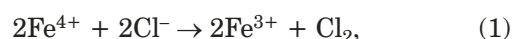
Ферраты (VI) и особенно — (V) и (VII) крайне неустойчивы и склонны к реакциям диспропорционирования [4, 14, 15]. Ферраты (V) и (VII) являются продуктами разложения ферратов (VI) и оксида FeO_4 [15].

Оксиды, содержащие Fe (IV), активно синтезировали и изучали на протяжении последних 50 лет [7 – 12], что обусловлено интересным набором их физических свойств, в частности, магнитных. К настоящему времени структура и физические свойства «смешанно-валентных» ферратов (III, IV) систем Sr – Fe – O [7, 8, 10 – 12], Ba – Fe – O [9] и твердых растворов $(\text{Ln}, \text{A})\text{FeO}_{3-x}$ [16] (A — ЩЗМ, Ln — редкоземельный металл, в частности Pr [17]) хорошо изучены. Эти оксиды используют как катодные материалы для твердо-топливных элементов.

Доказательства присутствия Fe (IV) в оксидах получены из мессбауэровских спектров [7, 18 – 23]. Для каждого из ВС железа (III, IV, V, VI и VIII [22, 23]) эти спектры индивидуальны. Достаточно детально исследованы в литературе только химические свойства ферратов (VI), поведение оксидов, содержащих Fe (IV), Fe (V) и осо-

бенно — Fe (VII) и Fe (VIII), в окислительно-восстановительных (ОВ) реакциях систематически не изучено. В аналитической химии для обнаружения железа в разных ВС разработаны только тесты на Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Известно, что железо в степени окисления (CO) +4 окисляет ионы Cl^- и I^- до свободных галогенов [4], а Fe^{2+} — до Fe^{3+} в соответствии с уравнениями:



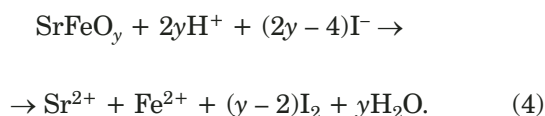
Реакции (2) и (3) лежат в основе определения кислородной нестехиометрии оксидов SrFeO_{3-x} и BaFeO_{3-x} соответственно методами йодометрического [11, 24] и комплексонометрического [25] титрования. Реакция (3) используется для определения Fe (IV) методом обратного титрования Fe^{2+} дихроматом [18] или солью Ce (IV) [26].

Исходя из того, что железо (IV) должно быть более сильным окислителем, чем железо (III), в настоящей работе поставлена цель идентификации Fe (IV) химическими тест-методами. Предполагается найти ряд органических и неорганических реагентов, индифферентных к Fe^{3+} , с которыми будет взаимодействовать Fe^{4+} . Совершенно очевидно, что железо в любой из $\text{CO} > +4$ будет обладать окислительными свойствами, которые должны усиливаться по мере увеличения CO от +4 до +8.

Экспериментальная часть

Объектом для разработки тест-методов идентификации Fe (IV) был оксид SrFeO_{3-x} , полученный ТФС из SrCO_3 (чда) и Fe_2O_3 (осч 2 – 4) по методике, близкой к описанной в [7, 8, 18]. Отжижки проводили в высокотемпературной лабораторной печи Nabertherm HTCT 03/15 (Германия). Таблетки из шихты стехиометрического состава после двухэтапного отжига при 1000 (47 ч с одной промежуточной гомогенизацией и прессованием) и 1300 °C (12 ч) медленно (220 °C/ч) охлаждали до 200 °C и закачивали на воздухе. Ферраты (V) и (VI) термически нестойки и легко теряют кислород, восстанавливаясь до более низких CO: K_3FeO_4 — при температуре выше 600 °C (в токе O_2), K_2FeO_4 , SrFeO_4 и BaFeO_4 — на воздухе в интервале 150 – 400, 80 – 600 и 105 – 800 °C соответственно [4]. Следовательно, можно предположить, что формирование оксидов Sr – Fe – O и Ba – Fe – O с железом в CO +5 и +6 в процессе высокотемпературного керамического отжига при температуре выше 1000 °C маловероятно.

Методом йодометрического титрования в синтезированном образце SrFeO_{3-x} определяли содержание кислорода. Для этой цели оксид растворяли в смеси 1 М раствора KI (осч 3 – 3) и концентрированной HCl в потоке аргона высокой чистоты. Полученный раствор разбавляли, довели значение pH с помощью концентрированного аммиака (осч 23 – 5) до 2 – 3 и титровали 0,03 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (хч). Стандартизацию титранта осуществляли по дихромату калия (хч) методом титрования заместителя. Стандартом служила дважды перекристаллизованная соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, доведенная до постоянной массы при температуре 150 °С, индикатор — крахмал. Кислородный индекс $y = 3 - x$ в образце SrFeO_y рассчитывали по количеству йода, выделившегося в соответствии с реакцией:



Потенциометрические измерения выполнены с использованием иономера «И-135М.1» с платиновым индикаторным электродом марки «ЭПВ-1» и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения марки «ЭВЛ-1М3.1».

Разработку тестов проводили капельным методом, обрабатывая несколько мг оксида органическими и неорганическими реагентами. Параллельно такой же обработке подвергали оксид Fe_2O_3 и кристаллогидраты солей Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Fe (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (чда).

Используемые органические и неорганические кислоты имели квалификацию хч. Органические реагенты — дифениламин, *о*-толидин, бензидин, метиловый красный — готовили в соответствии с работой [27]. *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамин (чда) использовали в виде свежеприготовленного 0,2 %-ного раствора в 0,1 М HCl . Методики обнаружения брома и хлора с помощью флуоресцеина (хч) (бумаги, пропитанной его насыщенным раствором в случае брома и с добавлением KOH (хч) и KBr (осч 3 – 4) в случае хлора) детально описаны в работе [28]. Раствор резорцина (0,1 %, хч) готовили в концентрированной H_3PO_4 . При кипячении V_2O_5 (хч) с концентрированной HCl с последующим разбавлением получали ~0,1 М раствор VOCl_2 . Комплекс Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ готовили смешиванием в среде 1 М HCl нескольких капель 0,025 М растворов соли Мора и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (хч). В ряде тестов использовали NH_4VO_3 , раствор Ti (IV) в концентрированной H_2SO_4 [29], NaF , NaHCO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (хч).

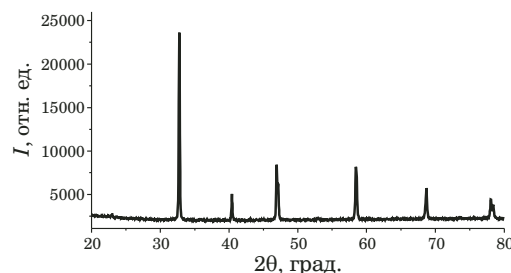


Рис. 1. Картина РД образца SrFeO_{3-x} , полученного поэтапным отжигом на воздухе стехиометрической смеси SrCO_3 и Fe_2O_3 при температуре 1000 и 1300 °С с медленным охлаждением до 200 °С

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of SrFeO_{3-x} (the sample was obtained by stage-by-stage annealing of a stoichiometric mixture of SrCO_3 and Fe_2O_3 in air at 1000 and 1300 °C with subsequent slow cooling to 200 °C)

Картины рентгеновской дифракции (РД) регистрировали при комнатной температуре с помощью установки Siemens D-500 с излучением $\text{CuK}\alpha_1$ и монохроматором. Параметры ячеек с погрешностью $\pm 0,002 \text{ \AA}$ рассчитывали методом профильного анализа.

Обсуждение результатов

Картина РД полученного продукта представлена на рис. 1. Основная фаза (92 % масс.) соответствует известному оксиду $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($\text{SrFeO}_{2,88}$) с тетрагональной структурой (пр. гр. $I4/mmm$) [9] и характеризуется параметрами $a = 10,932$, $c = 7,700 \text{ \AA}$. В образце присутствуют две примесные фазы — ромбическая $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\text{SrFeO}_{2,75}$) (пр. гр. $Cmmm$) [9] с параметрами $a = 10,96$, $b = 7,702$, $c = 5,471 \text{ \AA}$ (7 % масс.) и следы кубического оксида SrFeO_3 (пр. гр. $Pm3m$) ($a = 3,85 \text{ \AA}$). Оксиды $\text{SrFeO}_{2,88}$ и $\text{SrFeO}_{2,75}$ являются членами дискретного ряда вакансионно-упорядоченных фаз $\text{SrFeO}_{3-(1/n)}$ ($n = \infty, 8, 4, 2$) при $n = 8$ и 4 соответственно [10].

По данным йодометрического титрования содержание кислорода в образце SrFeO_{3-x} составило 2,87(3), что соответствует средней СО железа 3,74. Если доля Fe^{3+} равна z , то тогда доля Fe^{4+} — $1 - z$, а средняя СО железа равна $4 - z$. Ионный состав образца $\text{SrFeO}_{2,87}$ можно представить как $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{0,26}^{3+}\text{Fe}_{0,74}^{4+}\text{O}_{2,87}^{2-}$, а значит, содержание Fe (IV) в нем составляет 74 % от общего содержания железа. Полученное значение кислородного индекса в исследуемом образце согласуется с его фазовым составом.

Неорганические редокс-системы. Выполнены потенциометрические измерения ЭДС, возникающей в цепи платиновый электрод — хлоридсеребряный электрод сравнения в процессе растворения SrFeO_{3-x} , Fe_2O_3 и кристаллогидратов солей Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Fe (III)

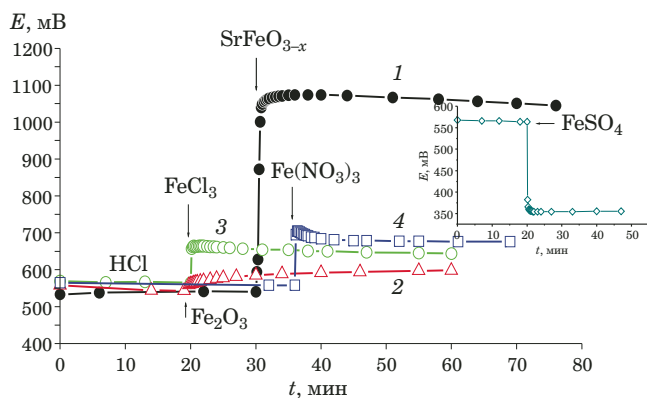


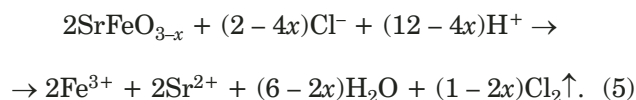
Рис. 2. Зависимость ЭДС (электроды: индикаторный — Pt, сравнения — насыщенный хлоридсеребряный) от времени при растворении соединений железа (содержание Fe в каждой навеске — 0,1 ммоль) в 2 М HCl в атмосфере аргона: SrFeO_{3-x} (1), Fe_2O_3 (2), кристаллогидратов FeCl_3 (3), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (4) и FeSO_4 (на вставке)

Fig. 2. Time dependence of EMF upon dissolution of SrFeO_{3-x} (1) and Fe_2O_3 (2) oxides and crystalline hydrates of FeCl_3 (3), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (4), and FeSO_4 (see the inset) salts in 2 M HCl in argon atmosphere (every sample contained 0.1 mmol Fe). Electrodes: indicator electrode (Pt), reference electrode (saturated silver chloride)

($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в 2 М HCl (рис. 2). Для Fe_2O_3 , FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ обнаружено повышение потенциала в процессе растворения и резкое снижение — для FeSO_4 , что объясняется окислительными свойствами ионов Fe^{3+} и восстановительными свойствами Fe^{2+} ($\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ В}$; здесь и далее по тексту приведены значения стандартных ОВ потенциалов по данным работы [30]). Подъем потенциала для

солей Fe (III) составляет не более 100 – 150 мВ (см. рис. 2, кривые 3 и 4), что значительно больше наблюдаемого для Fe_2O_3 (~50 мВ) (см. рис. 2, кривая 2) и объясняется невысокой растворимостью оксида в 2 М HCl.

Процесс растворения оксида SrFeO_{3-x} сопровождается существенно большим повышением ЭДС (примерно на 500 мВ, см. рис. 2, кривая 1). В измеряемый смешанный потенциал основной вклад наряду с редокс-системой $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ вносит система $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, для которой $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,3583 \text{ В}$. Хлор образуется в процессе окисления хлорид-ионов растворимым оксидом:



Хлор в полученном растворе обнаружен с помощью двух реакций: с N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин по появлению розового окрашивания и с флуоресцеином в присутствии дополнительно введенного KBr (красное пятно эозина (тетрабромфлуоресцеина) на фильтровальной бумаге) [28].

Аналогичным образом происходит растворение оксида SrFeO_{3-x} в HBr. Выделяющийся бром обнаружен по реакции с флуоресцеином.

Полученные результаты представлены в таблице.

Способность Fe (IV) окислять Fe (II) лежит в основе теста 3 (см. таблицу). Реагент приготовлен из нескольких мл 1 М HCl с добавлением 0,025 М растворов соли Мора и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

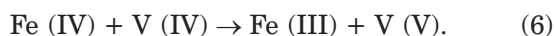
Химические реакции оксидов SrFeO_{3-x} и Fe_2O_3 и соли Fe (III) с различными реагентами при 20 °С

Chemical reactions of SrFeO_{3-x} , Fe_2O_3 , and Fe (III) salt with different agents at 20°C

Номер теста	Реагент	Основной продукт реакции и аналитический признак		
		SrFeO _{3-x}	Fe ₂ O ₃	FeCl ₃
Неорганические реагенты				
1	HBr 1:1	Br ₂	Бесцветный	Желто-коричн.
	+ 1 М NaHCO ₃ и флуоресцеин	Малиновый	Желто-зеленый	Желто-зеленый
2	2 М HCl	Cl ₂	Бесцветный	Желто-зеленый
	+ 1 М NaHCO ₃ и флуоресцеин с KBr	Малиновый	Желто-Зеленый	Желто-зеленый
3	Комплекс Fe ²⁺ с Fe(CN) ₆ ³⁻	Желто-коричневый	Синий	Синий
4	~0,1 М VOCl ₂	Светло-желтый	Бирюзовый	Бирюзовый
	+ резорцин в конц. H ₃ PO ₄	Синий	Бесцветный	Бесцветный
5	Mn(CH ₃ COO) ₂ и конц. H ₃ PO ₄	Красно-фиолетовый при нагревании	Бесцветный	Бесцветный
Органические реагенты				
6	Дифениламин в конц. H ₂ SO ₄	Сине-черный	Зеленый	Зеленый
7	o-Толидин в 1 М HCl	Желто-оранжевый	Бесцветный	Желто-зеленый
	+ NaF нас.	Ярко-синий	Бесцветный	Бесцветный
8	Бензидин 1 % в 4 М CH ₃ COOH	Сине-зеленый	Бесцветный	Желто-коричн.
9	Метиловый красный в 1 М HCl	Бесцветный	Малиновый	Малиновый

(по 1 – 2 капли). Ион Fe^{2+} из соли Мора реагирует с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ с образованием коллоидных растворов синего комплекса $\text{K}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ (прусская синяя) [31], при растворении в котором оксид SrFeO_{3-x} окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} . Это сопровождается изменением синей окраски на желто-коричневую, свойственную гексацианоферрату (III) железа (III) $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6$.

Обнаружено, что ванадий (IV), взятый в виде голубого 0,1 М раствора VOCl_2 , окисляется оксидом SrFeO_{3-x} до светло-желтых ванадат (V)-ионов (тест 4). Формально процесс окисления можно описать уравнением:



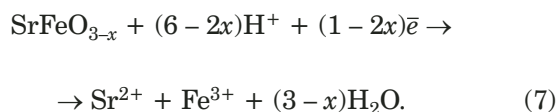
Ванадий (V) в отличие от VO^{2+} дает синее окрашивание с раствором резорцина в концентрированной H_3PO_4 . Резорцин образует с V (V) комплексное соединение, люминесцирующее красным светом под действием УФ-излучения [32]. Идеальная среда для проведения этой реакции — H_3PO_4 , поскольку Fe (III) связывается в бесцветный фосфатный комплекс $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$.

Установлено, что SrFeO_{3-x} окисляет соли Mn (II) до Mn (III) при нагревании в среде ортофосфорной кислоты с образованием фиолетового комплекса $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ (тест 5). Реагентом служила смесь насыщенного раствора $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и концентрированной H_3PO_4 (в объемном соотношении 1:1).

Необходимо дифференцировать Fe (IV) от железа в более высоких СО. ОВ свойства Fe (V) в литературе не описаны. Основательно исследовано [3, 13, 14] поведение только ферратов (VI) по отношению к ряду неорганических и органических восстановителей. Fe (VI) — более сильный окислитель, чем Fe (IV), что обусловлено высоким значением стандартного ОВ потенциала $E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 2,20 \text{ В}$, и способен окислить Mn (II) до Mn (IV) [3, 4] и Mn (VII) [31].

Оксид SrFeO_{3-x} , содержащий Fe (IV), не окисляет в кислых средах Mn (II) до Mn (VII), Cr (III) до Cr (VI), Ce (III) до Ce (IV), а в щелочных — Cu (II) до Cu (III). Fe (VI) и Fe (IV) окисляют Cr (III) до Cr (VI) в щелочной среде при кипячении.

В литературе отсутствуют значения стандартных ОВ потенциалов редокс-систем с участием Fe (IV). Анализируя поведение оксидов, содержащих Fe (IV), в различных редокс-системах, можно оценить значение ОВ потенциала системы для полуреакции:



Поскольку исследуемый оксид окисляет ионы Cl^- ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,3583 \text{ В}$) и Br^- ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087 \text{ В}$) до соответствующих галогенов, но не окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^0 = 1,51 \text{ В}$), оценочное значение стандартного ОВ потенциала $E_{\text{SrFeO}_{3-x}/\text{Fe}^{3+}}^0$ составляет $\sim 1,4 \text{ В}$.

Органические редокс-системы. Изучены реакции SrFeO_{3-x} с четырьмя органическими реагентами: дифениламином, *о*-толидином, бензидином и метиловым красным. Ранее [27] показано, что интенсивность окраски продуктов окисления аминов зависит от окислительных свойств исследуемого оксида. Все три амина окисляются оксидом SrFeO_{3-x} (тесты 6 – 8). Только дифениламин незначительно окисляется соединениями железа (III) до продукта зеленого цвета: по всей вероятности, голубая окраска продукта окисления амина накладывается на желтую окраску аквакомплексов Fe (III). Для выявления причины изменения желто-оранжевой окраски продукта окисления *о*-толидина на ярко-синюю в присутствии раствора NaF (тест 7) необходимо дополнительное исследование. Можно утверждать, что появление синего окрашивания не связано с комплексобразованием ионов Fe^{3+} с фторид-ионами, так как наблюдается и в случае окислителей, не содержащих железа (например, Bi_2O_4). Окрашенные продукты не образуются при смешивании растворов *о*-толидина и NaF.

Метиловый красный в кислой среде окисляется оксидом SrFeO_{3-x} до бесцветных продуктов (тест 9). Все полученные из органических реагентов бесцветные продукты со временем приобретают желтоватую окраску, свойственную аква- и хлоридным комплексам Fe (III).

Роль кислорода в процессах фазообразования в системе Sr – Fe – O. В процессе синтеза оксидов Sr – Fe – O важную роль играет атмосферный кислород, обеспечивающий окисление Fe (III) для формирования образующейся фазы с оптимальным соотношением Fe (IV)/Fe (III) и, как следствие, с оптимальным содержанием кислорода. При температуре 1300°C образец SrFeO_{3-x} кислорододефицитен: состав высокотемпературной фазы — $\text{SrFeO}_{2,68}$ [18], средняя СО железа в ней равна 3,36. При медленном охлаждении на воздухе образец насыщается кислородом: фаза состава $\text{SrFeO}_{2,87}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке. Это хорошо согласуется с данными работы [10]: охлаждением от 1250 до 20°C получена фаза состава $\text{SrFeO}_{2,870(5)}$. Содержание Fe (IV) увеличивается с 36 до 74 %. Длительный низкотемпературный отжиг $\text{SrFeO}_{2,87}$ в потоке кислорода ($T = 360^\circ\text{C}$, 240 ч) не приводит к образованию оксида $\text{SrFeO}_{3,00}$ [33]. И только при высоком давлении кислорода (34 МПа, 550°C [26], 30 МПа, 400°C , 24 ч, медленное охлаждение до

200 °C [10]) или в процессе электролиза [18] можно получить полностью окисленный оксид железа (IV)-стронция состава $\text{SrFeO}_{2,998(5)}$ [10] и $\text{SrFeO}_{3,00}$ [18, 26]. Фаза со структурой браунмиллерита, представляющая собой оксид железа (III) – стронция $\text{SrFeO}_{2,50}$, формируется в условиях низкого парциального давления кислорода — в атмосфере аргона (1000 °C, 2 ч) [18] и в восстановительных условиях (смесь аргона с 5 % H_2 , 500 °C, 12 ч) [10].

Не исключено, что формирование оксидов Sr – Fe – O в процессе отжига в атмосфере кислорода может происходить с участием его необычных валентных форм, отличных от O^{2-} , таких как O_4^- , O_3^- , O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^0 [2, 27, 29]. Выполненное в настоящей работе исследование показывает, что окислителем в SrFeO_{3-x} не могут быть дипероксид-ионы. Реакции на эти ионы с известными реагентами (NH_4VO_3 и Ti (IV) в кислых средах) отрицательны. Кроме того, как показано в работе [29], при растворении пероксида BaO_2 в кислой среде наблюдается резкое снижение ЭДС, а не повышение, как в настоящей работе (см. рис. 2, кривая 1).

На диаграмме системы $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ должны присутствовать фазы, содержащие железо в одном ВС — III. В работе [11] эта система рассматривается как псевдодвойная. Оксиды SrFeO_{3-x} принадлежат сечениям фазовой диаграммы тройной системы $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}_2$ ($\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ [34]), соответствующим различному парциальному давлению кислорода и, соответственно, разным соотношениям Fe (IV)/Fe (III) и значениям средней СО Fe. Кроме оксида SrFeO_{3-x} , на диаграмме присутствуют фазы, содержащие Fe (III) ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), Fe (III) и Fe (IV) — $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$ [12] и твердый раствор $\text{Sr}_{1+x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,05$) [11, 35]. Обнаруженные оксиды являются фазами Раддлсдена – Поппера гомологической серии $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) [11].

Дефицит кислорода — δ в формуле $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$ [12, 36] означает, что часть железа в составе оксида находится в виде Fe (II). Фазы, содержащие Fe (III) и Fe (II), состава $\text{SrFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{28}^{3+}\text{O}_{46}$ обнаружены при температуре ~1350 – 1440 °C [12]. Оксид $\text{SrFeO}_{2,875}$, отожженный в ампуле при температуре 280 °C в течение двух дней с двойным молярным избытком CaH_2 , восстанавливается до слоистого $\text{SrFe}^{2+}\text{O}_2$, в котором Fe (II) имеет необычную квадратно-плоскостную кислородную координацию [37]. Оксид SrFeO_2 при температуре ~130 °C в атмосфере кислорода (0,1 МПа) обратимо превращается в $\text{SrFeO}_{2,87}$ с образованием на промежуточной стадии оксида $\text{SrFeO}_{2,5}$, содержащего только Fe (III).

Таким образом, оксиды системы Sr – Fe – O демонстрируют широкий спектр ВС железа — II, III и IV.

Заключение

В настоящей работе впервые разработаны химические тест-методы, позволяющие дифференцировать Fe (IV) и Fe (III). Эти тесты основаны на разных окислительных свойствах Fe (IV) и Fe (III) по отношению к различным восстановителям. Разработанная система тестов позволит контролировать процесс синтеза сложных оксидов и фазообразования в системах, содержащих железо, ЩМ и ЩЗМ. Существующие в системе Sr – Fe – O центральный оксид $\text{SrFeO}_{3,00}$ [18], его кислорододефицитные фазы [7, 8, 10, 18, 20], оксиды с разным катионным соотношением Sr/Fe ($\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$ [11, 12]) и твердый раствор $\text{Sr}_{1+x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,05$) [11, 35] содержат Fe (IV) и будут давать положительные тесты с HBr , комплексом Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, солями V (IV) и Mn (II), дифениламином, *о*-толидином, бензидином и метиловым красным. Оксиды SrFeO_2 [35], $\text{SrFeO}_{2,50}$ [10, 18], $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [7], $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ [11, 12], $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$ [12] не содержат Fe (IV), а значит, тесты с этими реагентами будут отрицательными. При растворении в HCl фаз, содержащих Fe (II) — SrFeO_2 , $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$, $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$, будет наблюдаться снижение ЭДС, аналогичное наблюдаемому при растворении кристаллогидрата FeSO_4 (см. рис. 2, вставка).

Не исключено, что с помощью предлагаемых химических тестов не удастся дифференцировать Fe (IV) и Fe (V). Так, по данным работы [4] поведение оксидов, содержащих Fe (IV) и Fe (V), по отношению к разбавленным кислотам аналогично. Ферраты (V) в H_2SO_4 и HNO_3 разлагаются до Fe (III) и O_2 , а в HCl образуют O_2 и Cl_2 , как и ферраты (IV). Наличие в исследуемом оксиде Fe (V) и Fe (VI) исключается данными йодометрического определения кислородного индекса и отсутствием описанных в литературе типичных для Fe (VI) реакций [3, 4, 31].

Вместе с тем предлагаемые химические тесты могут быть использованы как дополнительный метод, позволяющий обнаружить Fe (IV). Мессбауэровская спектроскопия, традиционно используемая для идентификации различных ВС железа [7, 8, 19 – 23, 32], в ряде случаев дает неоднозначно интерпретируемые результаты, на что указывает детальное исследование [6].

Интерес к оксидам Fe (IV) не ослабевает в последние годы. До сих пор не известно, существует ли кристаллический простой оксид железа (IV) FeO_2 , что могло бы послужить самым важным доказательством существования железа в ВС IV.

Недавно [38] сообщалось о получении кристаллического FeO_2 при высоком давлении кислорода (78 ГПа). На самом деле был синтезирован не оксид железа (IV), а дипероксид железа (II), в структуре которого предполагается наличие мостикового дипероксидного кислорода $-\text{O}-\text{O}-$ [38, 39].

Еще предстоит большая работа по поиску методов синтеза истинного оксида железа (IV), в котором физическими методами (электронная, мессбауэровская спектроскопия) и химическими тестами было бы доказано наличие только четырехвалентного железа при отсутствии нетипичных валентных форм кислорода.

Автор выражает глубокую признательность А. И. Иванову за помощь, оказанную при синтезе исследуемого образца, и О. Ф. Шахлевич, выполнившей рентгенофазовый анализ.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. 6th Ed. — New York: John Wiley & Sons. Inc., 1999. — 793 p.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2008. — 670 с.
3. Schmidbaur H. The History and the Current Revival of the Oxo Chemistry of Iron in its Highest Oxidation States: Fe^{VI} – Fe^{VIII} / Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. Vol. 644. N 12 – 13. P. 536 – 559. DOI: 10.1002/zaac.201800036.
4. Кокаровцева И. Г., Беляев И. Н., Семенякова Л. В. Кислородные соединения железа (VI, V, IV) / Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 1978 – 1993.
5. Киселев Ю. М., Копелев Н. С., Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Восьмивалентное железо / ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 3. С. 628 – 631.
6. Панкратов Д. А. Мессбауэровская диагностика оксипроизводных железа системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ / Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 90 – 98. DOI: 10.7868/S0002337X14010151.
7. Takano M., Okita T., Nakayama N., et al. Dependence of the structure and electronic state of SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) on composition and temperature / J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73. P. 140 – 150. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90063-1.
8. Takeda Y., Kanno K., Takada T., et al. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) / J. Solid State Chem. 1986. Vol. 63. N 2. P. 237 – 249. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90174-X.
9. Mori S. Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x} / J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. N 11. P. 600 – 605. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13176.x.
10. Hodges J. P., Short S., Jorgensen J. D., et al. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8$, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151. N 2. P. 190 – 209. DOI: 10.1006/jssc.1999.8640.
11. Fossdal A., Einarsrud M., Grande T. Phase Equilibria in the Pseudo-Binary System $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. N 8. P. 2933 – 2942. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.007.
12. Langhof N., Seifert D., Göbbels M., Töpfer J. Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. N 9. P. 2409 – 2416. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.05.039.
13. Delaude L., Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI) / J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. N 18. P. 6360 – 6370. DOI: 10.1021/jo960633p.
14. Sharma V. K. Oxidation of Inorganic Compounds by Ferrate (VI) and Ferrate (V): One-Electron and Two-Electron Transfer Steps / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N 13. P. 5148 – 5152. DOI: 10.1021/es1005187.
15. Киселев Ю. М., Копелев Н. С., Спицын В. И. О диспропорционировании ферратов (VI) в растворах / ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 4. С. 882 – 884.
16. Chen D., Wang F., Shi H., et al. Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanides or Y}$) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Electrochim. Acta. 2012. Vol. 78. P. 466 – 474. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.073.
17. Иванов А. И., Колотыгин В. А., Ципис Е. В. и др. Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5-\delta}$ / Электрохимия. 2018. Т. 54. № 6. С. 615 – 622. DOI: 10.7868/S0424857018060129.
18. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., et al. A novel preparation method of the SrFeO_3 cubic perovskite by electrochemical means / Solid State Commun. 1991. Vol. 77. N 7. P. 489 – 493. DOI: 10.1016/0038-1098(91)90726-C.
19. Schmidt M., Hofmann M., Campell S. J. Magnetic structure of strontium ferrite $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ / J. Phys. Condens. Mater. 2003. Vol. 15. N 50. P. 8691 – 8701. DOI: 10.1088/0953-8984/15/50/003.
20. Adler P., Lebon A., Damjanović V., et al. Magnetoresistance effects in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order / Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 094451. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094451.
21. Manimuthu P., Murugaraj R., Venkateswaran C. Non-universal dielectric relaxation in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ / Phys. Lett. A. 2014. Vol. 378. N 36. P. 2725 – 2728. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.07.035.
22. Sharma V. K., Zboril R., Varma R. S. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies / Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48. N 2. P. 182 – 191. DOI: 10.1021/ar5004219.
23. Перфильев Ю. Д., Копелев Н. С., Киселев Ю. М., Спицын В. И. Мессбауэровское исследование восьмивалентного железа / ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1406 – 1409.
24. Бычков С. Ф., Попов М. П., Немудрый А. П. Изучение кинетики кислородного обмена нестехиометрического оксида $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в изостехиометрических условиях методом релаксации парциального давления кислорода / Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 705 – 710.
25. Mori S., Hirata H., Tonooka N. Determination of Fe (III) and Fe (IV) in barium orthoferrate, $\text{BaFeO}_{2.5-3.0}$, by EDTA titration / Bunseki Kagaku. 1967. Vol. 16. N 12. P. 1340 – 1344. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.16.1340.
26. MacChesney J. B., Sherwood R. C., Potter J. F. Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates / J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 6. P. 1907 – 1913. DOI: 10.1063/1.1697052.
27. 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/S00444550215090030.
28. Полянский Н. Г. Аналитическая химия брома. — М.: Наука, 1980. С. 13.

29. Барковский Н. В. Методы идентификации Bi (V) и необычных валентных форм кислорода в BaBiO₃ и сверхпроводящих оксидах системы K – Ba – Bi – O / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16 – 28. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28.
30. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 248 с.
31. Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3. Кн. 2. — М.: Академия, 2007. — 400 с.
32. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия. — М.: Наука, 1981. С. 34.
33. Седых В. Д., Рыбченко О. Г., Некрасов А. Н. и др. Влияние содержания кислорода на локальное окружение атомов Fe в анион-дефицитном SrFeO_{3-δ} / Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 6. С. 1162 – 1169. DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47694.372.
34. Brisi C., Rolando P. Recherche sul sistema ossido di stronzio-ossido ferrico-ossigeno / Ann. Chim. (Rome). 1969. Vol. 59. N 5. P 385 – 399.
35. Kleveland K., Einarsrud M.-A., Grande T. Sintering Behavior, Microstructure, and Phase Composition of Sr(Fe, Co)O_{3-δ} Ceramics / J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. N 6. P 3158 – 3164. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01698.x.
36. Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., et al. Oxygen Nonstoichiometry in Sr₄Fe₆O_{13-δ}: The Derivatives [Sr₈Fe₁₂O₂₆] [Sr₂Fe₃O₆]_n / Chem. Mater. 2004. Vol. 16. N 24. P 5006 – 5013. DOI: 10.1021/cm040127d.
37. Tsujimoto Y., Tassel C., Hayashi N., et al. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination / Nature. 2007. Vol. 450. P. 1062 – 1065. DOI: 10.1038/nature06382.
38. Hu Q., Kim D. Y., Yang W., et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles / Nature. 2016. Vol. 534(7606). P. 241 – 244. DOI: 10.1038/nature18018.
39. Jang B.-G., Liu J., Hu Q., et al. Electronic spin transition in FeO₂: Evidence for Fe (II) with peroxide O₂²⁻ / Phys. Rev. B. 2019. Vol. 100.014418. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.014418.
40. Mori S. Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x} / J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. N 11. P. 600 – 605. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13176.x.
41. Hodges J. P., Short S., Jorgensen J. D., et al. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series Sr_nFe_nO_{3n-1} (n = 2, 4, 8, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151. N 2. P. 190 – 209. DOI: 10.1006/jssc.1999.8640.
42. Fossdal A., Einarsrud M., Grande T. Phase Equilibria in the Pseudo-Binary System SrO – Fe₂O₃ / J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. N 8. P. 2933 – 2942. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.007.
43. Langhof N., Seifert D., Göebels M., Töpfer J. Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system SrO – Fe₂O₃ / J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. N 9. P. 2409 – 2416. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.05.039.
44. Delaude L., Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI) / J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. N 18. P. 6360 – 6370. DOI: 10.1021/jo960633p.
45. Sharma V. K. Oxidation of Inorganic Compounds by Ferrate (VI) and Ferrate (V): One-Electron and Two-Electron Transfer Steps / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N 13. P. 5148 – 5152. DOI: 10.1021/es1005187.
46. Kiselev Yu. M., Kopelev N. S., Spitsyn V. I. On the disproportionation of ferrates (VI) in solutions / Dokl. AN SSSR. 1987. Vol. 295. N 4. P. 882 – 884 [in Russian].
47. Chen D., Wang F., Shi H., et al. Systematic evaluation of Co-free LnBaFe₂O_{5+δ} (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Electrochim. Acta. 2012. Vol. 78. P. 466 – 474. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.073.
48. Ivanov A. I., Kolotygin V. A., Tsipis E. V., et al. Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electrochemical Properties of Perovskites PrBaFe_{2-x}Ni_xO_{5-δ} / Russ. J. Electrochem. 2018. Vol. 54. N 6. P. 533 – 540. DOI: 10.1134/s102319351806006x.
49. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., et al. A novel preparation method of the SrFeO₃ cubic perovskite by electrochemical means / Solid State Commun. 1991. Vol. 77. N 7. P. 489 – 493. DOI: 10.1016/0038-1098(91)90726-C.
50. Schmidt M., Hofmann M., Campell S. J. Magnetic structure of strontium ferrite Sr₄Fe₄O₁₁ / J. Phys. Condens. Mater. 2003. Vol. 15. N 50. P. 8691 – 8701. DOI: 10.1088/0953-8984/15/50/003.
51. Adler P., Lebon A., Damjanović V., et al. Magneto-resistance effects in SrFeO_{3-δ}: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order / Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 094451. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094451.
52. Manimuthu P., Murugaraj R., Venkateswaran C. Non-universal dielectric relaxation in SrFeO_{3-δ} / Phys. Lett. A. 2014. Vol. 378. N 36. P. 2725 – 2728. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.07.035.
53. Sharma V. K., Zboril R., Varma R. S. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies / Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48. N 2. P. 182 – 191. DOI: 10.1021/ar5004219.
54. Perfiliev Yu. D., Kopelev N. S., Kiselev Yu. M., Spitsyn V. I. Moessbauer study of octavalent iron / Dokl. AN SSSR. 1987. Vol. 296. N 6. P. 1406 – 1409 [in Russian].
55. Bychkov S. F., Popov M. P., Nemudry A. P. Study of the oxygen exchange kinetics in the nonstoichiometric oxide SrFeO_{3-δ} under isostoichiometric conditions using the oxygen partial pressure relaxation technique / Kinetics and Catalysis. 2016. Vol. 57. N 5. P. 697 – 703. DOI: 10.1134/S0023158416050050.
56. Mori S., Hirata H., Tonooka N. Determination of Fe (III) and Fe (IV) in barium orthoferrate, BaFeO_{2.5-3.0}, by EDTA titration / Bunseki Kagaku. 1967. Vol. 16. N 12. P. 1340 – 1344. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.16.1340.
57. MacChesney J. B., Sherwood R. C., Potter J. F. Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates / J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 6. P. 1907 – 1913. DOI: 10.1063/1.1697052.

REFERENCES

27. **Barkovskii N. V.** Organic Reagents for the Identification of Bi (V) and O_2^{2-} 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.
28. **Polyanskii N. G.** Analytical chemistry of bromine. — Moscow: Nauka, 1980. P. 13 [in Russian].
29. **Barkovskii N. V.** Methods for identification of Bi (V) and unusual oxygen valence states in $BaBiO_3$ and superconducting oxides of K – Ba – Bi – O system / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 8. P 16 – 28. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28 [in Russian].
30. **Turyan Ya. I.** Oxidation-reduction reactions and potentials in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1989. — 248 p. [in Russian].
31. *Inorganic Chemistry.* Tretyakova Yu. D. (ed.). Vol. 3. Book 2. — Moscow: Akademiya, 2007. — 400 p. [in Russian].
32. **Muzgin V. N., Hamzina L. B., Zolotavin V. L., Bezrukov I. Ya.** Analytical chemistry of vanadium. — Moscow: Nauka, 1981. P. 34 [in Russian].
33. **Sedykh V. D., Rybchenko O. G., Nekrasov A. N., et al.** Effect of the Oxygen Content on the Local Environment of Fe Atoms in Anion-Deficient $SrFeO_{3-\delta}$ / *Phys. Solid State.* 2019. Vol. 61. N 6. P 1099 – 1106. DOI: 10.1134/S1063783419060210.
34. **Brisi C., Rolando P.** Recherche sul sistema ossido di stronzio-ossido ferrico-ossigeno / *Ann. Chim. (Rome).* 1969. Vol. 59. N 5. P 385 – 399.
35. **Kleveland K., Einarsrud M.-A., Grande T.** Sintering Behavior, Microstructure, and Phase Composition of $Sr(Fe, Co)O_{3-\delta}$ Ceramics / *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. N 6. P 3158 – 3164. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01698.x.
36. **Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., et al.** Oxygen Nonstoichiometry in $Sr_4Fe_6O_{13-\delta}$: The Derivatives $[Sr_8Fe_{12}O_{26}] [Sr_2Fe_3O_6]_n$ / *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. N 24. P 5006 – 5013. DOI: 10.1021/cm040127d.
37. **Tsujimoto Y., Tassel C., Hayashi N., et al.** Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination / *Nature.* 2007. Vol. 450. P 1062 – 1065. DOI: 10.1038/nature06382.
38. **Hu Q., Kim D. Y., Yang W., et al.** FeO_2 and $FeOOH$ under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles / *Nature.* 2016. Vol. 534(7606). P 241 – 244. DOI: 10.1038/nature18018.
39. **Jang B.-G., Liu J., Hu Q., et al.** Electronic spin transition in FeO_2 : Evidence for Fe (II) with peroxide O_2^{2-} / *Phys. Rev. B.* 2019. Vol. 100.014418. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.014418.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-14-23>

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВАХ В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»

© **Илья Александрович Хабеев, Виталий Анатольевич Царенко,
Сергей Ильич Хабеев, Виктор Сергеевич Чехмарев,
Денис Владимирович Грузенкин***

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова», Россия, 660027, г. Красноярск, Транспортный проезд, 1; *e-mail: D.Gruzenkin@krastsvetmet.ru

*Статья поступила 20 декабря 2019 г. Поступила после доработки 2 марта 2020 г.
Принята к публикации 22 апреля 2020 г.*

Для повышения экспрессности определения золота в сплавах на его основе в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа аналитического центра Красцветмета была разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), в основу которой положена линейная регрессия, устанавливающая связь между содержанием золота в пробе и интенсивностями излучения входящих в анализируемый сплав элементов. Выбранное методами включения влияющего фактора и оценки корреляции невязок с влияющим фактором уравнение регрессии учитывает влияние на интенсивность линии золота таких элементов, как Ag, Cu, Zn, Ni и Pd. Для нахождения коэффициентов линейной регрессии решают систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ), для составления которой используют виртуальные градуировочные образцы (ВГО) — результаты анализа реальных проб (интенсивности рентгеновских линий элементов и значения содержания золота, полученные методом пробирного анализа), размещенные в электронной базе данных (БД). ВГО, для которых интенсивности линий элементов близки к измеренным для анализируемой пробы, выбирают из БД с помощью фильтра: для каждого из элементов (металлов) в пробе определяют свое значение фильтра. Созданное нами мультиверсионное программное обеспечение (МВП) для решения СЛАУ, интегрированное в лабораторную информационную систему (LIMS), включает несколько алгоритмов, реализованных на различных языках программирования. Применение разработанной методики позволило значительно сократить время анализа, при этом погрешность результатов определения золота не превышает 0,13 %, что сопоставимо с методом пробирного анализа.

Ключевые слова: рентгеноспектральный анализ; регрессионный анализ; определение; золото; сплавы на основе золота; градуировочный образец; Красцветмет; мультиверсионное программное обеспечение.

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF X-RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE FOR GOLD DETERMINATION IN JEWELRY ALLOYS AT THE ANALYTICAL CENTER OF THE JSC “KRASTSVETMET”

© **Il'ya A. Khabeev, Vitalii A. Tsarenko, Sergei I. Khabeev,
Viktor S. Chekhmarev, Denis V. Gruzenkin***

JSC “The Gulidov Krasnoyarsk Non-Ferrous Metals Plant”, Transportny proyezd 1, Krasnoyarsk, 660123, Russia;
*e-mail: D.Gruzenkin@krastsvetmet.ru

Received December 20, 2019. Revised March 2, 2020. Accepted April 22, 2020.

A technique of the X-ray fluorescence analysis (XRF) based on a linear regression providing correlation between the gold content in the sample and radiation intensities of the elements of the analyzed alloy is developed at the analytical center of the JSC “Krastsvetmet” (laboratory of X-ray spectral analysis) to increase the rapidity of gold determination in gold-based alloys. The regression equation chosen by the methods including the influencing factor (contributor) and estimating correlation between the disparities and influencing factor takes into account the effect of such elements as Ag, Cu, Zn, Ni, and Pd on the gold line intensity. Virtual calibration samples (VCS) — the results of the analysis of real samples (X-ray line intensities of elements and gold values obtained by the assay method) taken from electronic database (DB)

are used to form a system of linear algebraic equations (SLAE) which is to be solved for determination the desired linear regression coefficients. VCS for which the line intensities of the elements are close to those measured for the analyzed sample are selected from the database using a specific filter: the filter value is determined for each of the elements (metals) in the sample. The developed and integrated into the laboratory information system (LIMS) multi-version software (MVS) for solving SLAE includes several algorithms implemented in various programming languages. The use of the presented methodology significantly reduces the time of analysis. The error of gold determination does not exceed 0.13% which is comparable with that in the assay method.

Keywords: X-ray fluorescence; regression analysis; determination; gold; gold alloys; Krastsvetmet; multi-version software.

Введение

Красцветмет в своей производственной деятельности сотрудничает с большим числом контрагентов, поставляющих на переработку сырье, содержащее драгоценные металлы (ДМ). В условиях конкуренции предприятию необходимо максимально быстро предоставить контрагенту точный результат определения ДМ. Применение новых экспрессных методик анализа позволяет сократить его сроки без потери качества результатов.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) обладает экспрессностью, широким диапазоном определяемых содержаний и точностью, которая обеспечена детально разработанной теоретической базой [1, 2]. Этот метод широко используют в цветной металлургии: применение РФА при производстве драгоценных металлов в ОАО «Красцветмет» описано в работах [3 – 5].

Применяемая методика рентгенофлуоресцентного определения платины, палладия и серебра в сплавах на основе золота позволяет получить результаты анализа за 1 ч. Определение золота методом пробирного анализа занимает 8 ч. Цель настоящей работы — сокращение времени определения золота в ювелирных сплавах за счет применения методики РФА с точностью результатов, не уступающей пробирному анализу.

Экспериментальная часть

Объектом анализа являются принятые у населения ювелирные изделия, изготовленные из сплавов на основе золота, химический состав которых соответствует ГОСТ 30649–99 «Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки». Сырье, поступившее на переработку, содержит изделия разной пробы (375, 500, 585, 750, 958 и 999,9) и разных марок в произвольных соотношениях. В данной работе рассматривали сплавы с содержанием золота от 56,0 до 63,0 %.

Поступившее на предприятие сырье подвергается приемной плавке, во время которой вакуумным способом отбирают аналитическую пробу. После выполнения процедур, предусмотренных схемой пробоотбора, на рентгенофлуоресцентный анализ поступают два стержня диаметром

6 мм и длиной 12 – 15 мм. Интенсивности аналитических линий измеряют с использованием рентгеновского спектрометра Axios (PANalytical, Нидерланды) с Мо-анодом. Порядок измерений, условия возбуждения и регистрации рентгеновского спектра приведены в табл. 1. Напряжение и ток не изменяли в ходе выполнения измерений в целях продления срока службы рентгеновской трубки. Процедуру нормирования интенсивностей не проводили.

Выбранные параметры вводили в автоматически выполняемую программу. Зарегистрированные значения интенсивности аналитических линий элементов по сети передавали в информационную систему аналитического центра предприятия LabWare LIMS (лабораторная информационная менеджмент-система). Необходимость передачи информации обусловлена отсутствием в программном обеспечении (ПО) прибора математического аппарата, соответствующего нашим разработкам. Возможность добавления в ПО прибора нового алгоритма расчетов нами не рассматривалась.

Отказ от использования MS Excel® связан с тем, что в перспективе мы планируем работать с базой данных, содержащей информацию о нескольких сотнях тысяч проб.

Обсуждение результатов

Разработка методики. Учитывая сложный химический состав анализируемого материала и широкий диапазон содержаний входящих в него элементов, в основу методики РФА положен способ с использованием уравнения связи как наиболее современного приема учета межэлементных взаимодействий [2]. В качестве уравнения связи использована линейная регрессия вида:

$$C_{Au} = a_0 + \sum_{n=1}^N a_n I_n, \quad (1)$$

где $N = |M| = 8$ — число элементов в пробе; $M = \{Au, Cu, Ag, Zn, Ni, Pd, Pt, Cd\}$ — множество элементов, содержащихся в пробе; C_{Au} — содержание золота в пробе; I_n — интенсивность анали-

тической линии элемента M в пробе; a_0 и a_n — коэффициенты регрессии.

Наилучшую форму регрессии выбирали двумя способами: методом включения влияющего фактора [6] и методом оценки корреляции невязок с влияющим фактором. В первом случае в регрессию включают фактор, обеспечивающий наименьшее стандартное отклонение S , а во втором — наилучшую корреляцию с невязками r^* .

На нулевом этапе для выборки из 3057 проб были рассчитаны коэффициенты уравнения линейной зависимости содержания золота от интенсивности его аналитической линии:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au}. \quad (2)$$

Таким образом, с помощью формулы (2) для каждой пробы из выборки были рассчитаны содержания золота — $C_{Au}^{расч}$, а также значения невязок как разность $C_{Au} - C_{Au}^{расч}$, где C_{Au} — содержание золота, полученное классическим пробирным методом. Затем для уравнения (2) рассчитали стандартное отклонение S , характеризующее расхождение между результатом пробирного анализа и рассчитанным результатом РФА. Значение S , позволяющее оценить влияние химического состава на результат РФА, оказалось равным 0,507 %.

На первом этапе к уравнению (2) был добавлен третий член, $a_{Ag}I_{Ag}$, после чего снова рассчитали коэффициенты и оценили стандартное отклонение. В описываемом случае значение 0,422 % (табл. 2, верхняя строка этапа 1, Ag). Далее к уравнению (2) вместо $a_{Ag}I_{Ag}$ добавляли слагаемое $a_{Cu}I_{Cu}$ и уже для этого уравнения оценили $S = 0,471$ % (см. табл. 2, этап 1, Cu). После проведения расчетов для Zn, Ni, Pd, Pt и Cd был получен ряд значений S , из которых было выбрано минимальное — 0,422 %, принадлежащее фактору I_{Ag} , что и отражено в табл. 2 в столбце «Результат» в верхней строке этапа 1 (+Ag). Наилуч-

шей регрессией, полученной методом включений, в этом случае считается регрессия:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au} + a_{Ag}I_{Ag}. \quad (3)$$

Для реализации метода оценки корреляций рассчитывали корреляции невязок, полученных на нулевом этапе для зависимости (2), попарно с влияющим фактором, например, корреляция для пары (невязки) I_{Ag} , корреляция для пары (невязки) I_{Cu} и т.д. (см. табл. 2, этап 1, нижняя строка). Для получения вывода о наилучшей регрессии выбирали пару с наибольшим коэффициентом корреляции r^* . В рассматриваемом случае такой парой является пара (невязки) I_{Ag} , что отражено в табл. 2 в нижней строке этапа 1 в столбце «Результат» (+Ag) и подтверждает вывод о наилучшей регрессии (3), полученной методом включений.

На втором этапе к выражению (3) поочередно добавляли все факторы, кроме тех, которые уже присутствуют в уравнении регрессии (см. табл. 2, верхняя строка этапа 2). При расчете коэффициентов корреляции используют невязки, полученные для наилучшей регрессии предыдущего этапа, т.е. регрессии (3). Рассчитанные коэффициенты корреляции (см. табл. 2, нижняя строка этапа 2) позволяют получить тот же результат, что и метод включений:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au} + a_{Ag}I_{Ag} + a_{Zn}I_{Zn}. \quad (4)$$

Расчеты для последующих этапов выполнены аналогично описанным (см. табл. 2).

Несовпадение порядка построения регрессии после этапа 6 можно объяснить ошибкой счета для интенсивностей линий платины и кадмия, поскольку более чем в 90 % проб платина и кадмий отсутствуют, так как из 27 марок сплавов, указанных в ГОСТ 30649–99, платину содержат изделия только одной марки, а кадмий — двух марок сплавов. Смешивание принятых у населения изделий разных марок снижает содержание

Таблица 1. Условия регистрации и возбуждения рентгеновского спектра

Table 1. X-ray spectrum registration and excitation conditions

Аналитическая линия	Угол 2θ , °	Напряжение, кВ	Ток, мА	Кристалл	Коллиматор, μ	Детектор	PHD1 LL	PHD1 UL
CuK $_{\alpha}$ -	45,0092	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	80
ZnK $_{\alpha}$ -	41,7706	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	80
PdK $_{\alpha}$ -	16,7038	60	60	LiF 200	100	HiperScint	26	73
AgK $_{\alpha}$ -	15,9570	60	60	LiF 200	100	HiperScint	25	75
AuL $_{\alpha}$ -	36,9546	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	76
PtL $_{\alpha}$ -	38,0350	60	60	LiF 200	100	HiperScint	21	76
NiK $_{\alpha}$ -	48,6730	60	60	LiF 200	100	HiperScint	20	80
CuK $_{\alpha}$ -	15,2378	60	60	LiF 200	100	HiperScint	31	67

этих элементов в конечном материале, что уменьшает влияние Pt и Cd на точность результата анализа. В соответствии с этим можно принять, что рассчитанные на этапе 6 значения S и r^* объективно не отражают степень влияния платины и кадмия на результат рентгенофлуоресцентного определения золота, поэтому было решено пробы, для которых интенсивность линий платины или кадмия превышает определенное значение, направлять на пробирное определение золота, а из ряда влияющих элементов в модели (1) исключить платину и кадмий. Тогда выбранное уравнение связи приняло следующий вид:

$$C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au} + a_{Ag}I_{Ag} + a_{Cu}I_{Cu} + a_{Zn}I_{Zn} + a_{Ni}I_{Ni} + a_{Pd}I_{Pd}. \quad (5)$$

Вследствие того, что поступающие на переработку материалы получены смешиванием ювелирных сплавов различных марок, найти оптимальный комплект градуировочных образцов для расчета коэффициентов уравнения (5) затруднительно. Поэтому информацию обо всех анализируемых пробах (номер пробы, содержание золота и интенсивности рентгеновского излучения элементов, входящих в ее состав) сохраняли в базе данных (БД). Золото определяли пробирным методом анализа с погрешностью 0,09 % абс. во всем диапазоне содержаний; интенсивности рентгеновского излучения измеряли с использованием спектрометра Axios (относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала не превышает 1 %). Несмотря на низкое

значение СКО выходного сигнала ежемесячно проводят специальную процедуру (know how) учета стабильности интенсивностей, которая позволяет скорректировать все ранее зарегистрированные интенсивности в соответствии с экспериментальными условиями на настоящий момент. Пересчитываемые таким образом хранящиеся в БД интенсивности могут быть использованы в течение продолжительного времени. В связи с тем, что материал пробы не хранится и передается в переработку, назовем информацию о пробе, хранящуюся в БД, виртуальным градуировочным образцом — ВГО.

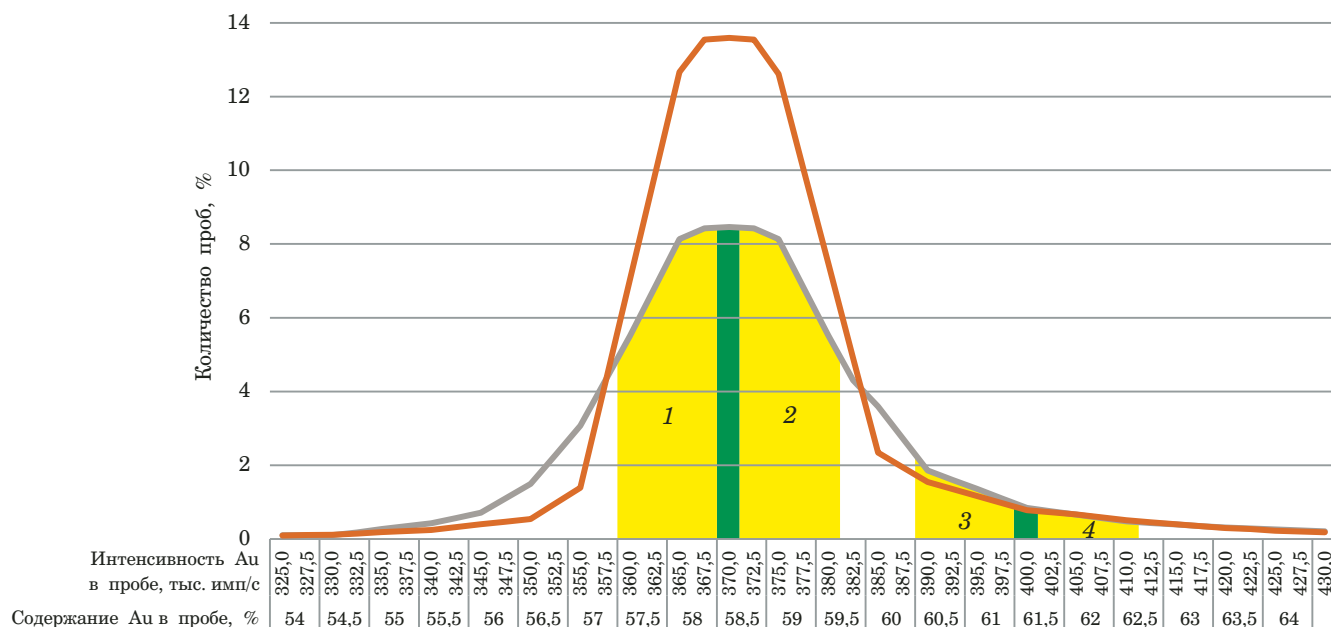
Для измеренной интенсивности излучения элемента анализируемой пробы, например, золота, из БД выбирают те ВГО, для которых значения I_{Au} отличаются от измеренного на величину $\pm \Delta^{Au}$, называемую фильтром. В промежуточной матрице после просмотра всей БД останутся те ВГО, для которых интенсивности попадают в интервал от $I_{Au} - \Delta^{Au}$ до $I_{Au} + \Delta^{Au}$. На следующем этапе сравнивают интенсивность линии, например, серебра, с интенсивностью этой же линии, но уже для ВГО из промежуточной матрицы в соответствии со «своим» фильтром, образуя следующую промежуточную матрицу. Конечная матрица является итогом отработки всех фильтров и, кроме интенсивностей, содержит столбец с содержаниями золота, определенными пробирным методом. Заметим, что порядок применения фильтров соответствует порядку включения элемента в регрессионную зависимость, описанную

Таблица 2. Этапы составления регрессионного уравнения

Table 2. Steps of forming the regression equation

Номер этапа	Критерий	Влияющий фактор							Результат
		Ag	Cu	Zn	Ni	Pd	Pt	Cd	
1	S	0,422	0,471	0,484	0,477	0,491	0,493	0,488	+Ag
	r^*	0,264	0,109	-0,166	-0,136	0,116	-0,001	-0,004	+Ag
2	S		0,397	0,424	0,419	0,431	0,433	0,437	+Cu
	r^*		0,307	-0,109	-0,084	0,096	-0,002	-0,042	+Cu
3	$S_{откл}$			0,344	0,374	0,366	0,381	0,386	+Zn
	r^*			0,236	0,200	0,176	0,047	-0,009	+Zn
4	S				0,293	0,312	0,319	0,318	+Ni
	r^*				0,145	0,128	0,008	0,013	+Ni
5	S					0,252	0,274	0,275	+Pd
	r^*					-0,117	0,007	0,008	+Pd
6	S						0,223	0,230	+Pt
	r^*						0,015	0,021	+Cd
$I_{ср}$, тыс. имп.		40	450	30	20	2,1	1,3	1,4	
$S_{счета}$, %		0,50	0,15	0,58	0,71	2,18	2,77	2,67	

Примечание: для уравнения $C_{Au} = a_0 + a_{Au}I_{Au}$ $S = 0,507$.



Распределение содержания золота и интенсивности линии золота в пробах

Distribution of gold content and gold line intensity in the samples

формулой (5), а просмотр БД начинается от последней по времени проанализированной пробы.

Существует альтернативный способ формирования конечной матрицы: для рассматриваемой пробы из БД выбирают данные с применением всех фильтров одновременно, т.е. пробу из накопленного набора статистических данных включают в конечную матрицу при условии соответствия всем фильтрам. Конечные матрицы, полученные обоими способами, идентичны.

Заметим, что первый способ получения конечной матрицы позволяет оценить эффективность работы фильтра на каждом этапе и путем изменения величины Δ^i ($i = 1, N$, $N = |M| = 6$, M — множество элементов, участвующих в регрессии) найти оптимальную выборку. Выборка считается оптимальной, когда она содержит максимальное число строк с интенсивностями, близкими к полученным для текущей пробы при минимальных значениях фильтров (Δ^i). Второй способ формирования конечной матрицы возможности такой оценки эффективности фильтров не предоставляет, но его выполнение занимает значительно меньше компьютерного времени. Поэтому первый способ построения конечной матрицы целесообразно применять при проведении исследований, а второй — при выполнении анализа на производстве, когда все параметры, в том числе и фильтры, уже подобраны.

Полученная выборка (конечная матрица) представляет собой систему линейных уравнений, корнями которых являются коэффициенты зависимости (5). После выполнения необходимых процедур с матрицей (транспонирование,

получение квадратной матрицы, формирование столбца свободных членов [7]), расчет коэффициентов проводили с применением определителей, так как в MS Excel расчет определителя легкодоступен.

Затем согласно формуле (5) рассчитанные коэффициенты умножают на соответствующие интенсивности и складывают, что позволяет получить значение содержания золота в анализируемой пробе.

Для следующей пробы с набором измеренных интенсивностей так же формируют матрицу статистических данных из БД, по которой вычисляют коэффициенты регрессионного уравнения, а затем рассчитывают содержание золота. Испытания данного алгоритма были проведены с использованием массива из 300 проб. Полученные результаты показали, что для проб, содержащих 56 – 58 % золота, наблюдается систематическое завышение результата анализа на 0,02 – 0,03 %, а для содержащих 59 – 62 % золота — систематическое занижение результата на то же значение. В диапазоне содержаний золота от 58 до 59 % систематических расхождений не наблюдается.

Для выявления причин таких расхождений с использованием информации из БД изучили распределения содержаний золота и интенсивностей линии золота в анализируемых пробах (рисунок).

Распределение содержаний золота указывает на то, что значительная часть проб близка к сплаву 585-й пробы, а в диапазон от 56 до 64 % Au попадает 89,33 % из всех поступающих проб. Положительная асимметрия распределения обусловлена большей долей в материале ювелирных

изделий из сплава 750-й пробы по сравнению с изделиями 375-й пробы. Вид распределения интенсивности линии золота аналогичен, его максимум соответствует пробам с содержанием золота 58 – 59 %.

Менее выраженный максимум распределения интенсивности по сравнению с распределением содержания золота объясняется влиянием химического состава пробы на интенсивность линии золота. Эффекты дополнительного возбуждения или поглощения, напрямую связанные с содержанием того или иного элемента, приводят к увеличению или снижению интенсивности линии золота, что обуславливает «размывание» максимума распределения.

Рассмотрим пробу с интенсивностью линии золота 370 тыс. имп/с (kcps), которая соответствует содержанию золота 58,5 %. Внесем в рисунок фильтр по интенсивности линии золота, равный ± 10 . Участок под кривой распределения интенсивности, площадь которого характеризует количество выбранных из базы данных ВГО для формирования конечной матрицы, состоит из двух равных симметричных частей 1 и 2 (см. рисунок), поэтому можно утверждать, что

$$\int_{360}^{370} f(I) dI = \int_{370}^{380} f(I) dI.$$

Средняя интенсивность линии золота, определенная из конечной матрицы, будет практически совпадать с интенсивностью линии в пробе.

Для сравнения рассмотрим пробу с интенсивностью линии золота 400 тыс. имп/с, находящейся на правой нисходящей ветви распределения. Обозначим цифрами 3 и 4 площади под кривой распределения интенсивности в интервалах 390 – 400 и 400 – 410 тыс. имп/с соответственно. Очевидно, что

$$\int_{390}^{400} f(I) dI > \int_{400}^{410} f(I) dI.$$

В результате применения симметричного фильтра средняя интенсивность линии золота в конечной матрице расходится со значением интенсивности линии золота в пробе на 4 – 7 % отн., приводя к занижению его содержания в итоговом результате.

Аналогичны рассуждения и для пробы с интенсивностью линии золота 340 тыс. имп/с, при этом результат анализа будет завышен. Для исключения «стягивания» результата анализа в сторону значения 58,5 % Au необходимо применять асимметричный фильтр, т.е. значение фильтра Δ^i становится различным (Δ_1^i и Δ_2^i) для вычитания и сложения при нахождении нижней

и верхней границ соответственно при фильтрации интенсивностей из базы данных для формирования конечной матрицы.

Критерием нахождения оптимального фильтра является равенство определенных интегралов:

$$\int_{I_{Au} - \Delta_1^i}^{I_{Au}} f(I) dI = \int_{I_{Au}}^{I_{Au} + \Delta_2^i} f(I) dI,$$

где I_{Au} — измеренная интенсивность линии золота; Δ_1^i , Δ_2^i — фильтры нижней и верхней границ диапазона интенсивностей для выбора проб соответственно.

В описываемом случае первоначально была установлена аппроксимационная зависимость $f(I)$ в виде степенного полинома [8]. Для интегрирования с шагом 1 тыс. имп/с использовали метод трапеций [8], считая его точность достаточной для данной задачи. Эффективность применения несимметричных фильтров оценили с использованием тестовой выборки из 374 проб: в 161 пробе содержание золота составляло менее 58,5 %, а в 213 пробах — превышало это значение. Для каждой пробы было рассчитано содержание золота сначала с применением симметричного фильтра ($C_{Au}^{сим}$), а затем — асимметричного фильтра ($C_{Au}^{асим}$). Результаты сопоставления содержаний золота, рассчитанных с использованием симметричного и асимметричного фильтров, приведены в табл. 3.

Другим способом приблизить среднюю интенсивность линии золота, определенную из конечной матрицы, к ее значению в анализируемой пробе является применение более узких фильтров. Расчеты с применением узких симметричных фильтров были проведены с использованием той же тестовой выборки из 374 проб. Результаты сравнения содержаний золота, рассчитанных с применением узкого ($C_{Au}^{уз}$) и широкого симметричных фильтров, также приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что применение асимметричного фильтра позволяет исключить влияние неоднородного распределения определяемого элемента в виртуальных градуировочных образцах, однако и узкий симметричный фильтр также позволяет учесть неоднородность распределения золота в базе данных. Следует отметить, что применение узких симметричных фильтров, будучи легкорезализуемым, имеет ограничение: хотя сужение фильтров позволяет выбрать из БД ВГО, максимально близкие по химическому составу к анализируемой пробе, оно значительно уменьшает объем конечной матрицы. Поэтому узкие фильтры рекомендуется применять при значительном объеме накопленных ста-

статистических данных (как показывает практика, не менее 4 – 5 тысяч ВГО).

Внедрение разработанной методики. В процессе внедрения методики были выявлены сбои расчетной программы, которые в основном связаны с пробами, химический состав которых по различным причинам не соответствует требованиям ГОСТ 30649–99. Для таких проб программа не может найти в БД необходимое для расчета коэффициентов количество аналогичных ВГО и сформировать конечную матрицу.

Сбои в лабораторной информационной системе недопустимы, поскольку время на восстановление работоспособности после их возникновения является критичным для работы аналитического центра. Существует множество подходов к повышению надежности программного обеспечения [9 – 11]: одним из наиболее популярных и хорошо себя зарекомендовавших из них является применение методологии мультиверсионного программирования (МВП). Данная методология предполагает, что каждый программный модуль (структурная единица ПО, решающая одну задачу) состоит из нескольких (не менее трех) функционально эквивалентных версий, имеющих различия в своей реализации (т.е. версии должны быть диверсифицированы). Поэтому в мультиверсионной программной системе сбой в работе одной версии не приводит к потере работоспособности всей системы [12]. Применение мультиверсионного программного обеспечения (МВПО) целесообразно для решения поставленной задачи, поскольку для решения систем линейных уравнений разных видов используют различные алгоритмы.

Для формирования оптимального состава версий программного модуля решения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ)

применили компенсационную многоатрибутивную модель выбора оптимального состава МВПО [13]. Таким образом, был определен состав версий модуля, который включает в себя четыре версии, решающие систему линейных уравнений с помощью различных алгоритмов. Для повышения надежности для реализации всех версий использовали различные средства и языки программирования [13]. Это оказалось возможным, поскольку лабораторная информационная система имеет встроенный стандартный функционал для интеграции в свою структуру сторонних программных модулей.

В итоге на базе лабораторной информационной системы аналитического центра Красцветмета была реализована миниатюрная среда исполнения мультиверсионного программного обеспечения, которая позволила управлять работой версий модуля решения СЛАУ. Для определения итогового ответа, который выдается модулем, был реализован алгоритм голосования согласованным большинством [14]. В случае, когда первые две версии выдали один результат, а вторые две — другой, итоговое значение, выдаваемое модулем как решение, не выбирается случайным образом, как описано в работе [14], а определяется путем нахождения меры различия между версиями каждой группы на уровне алгоритмов [15] и языков программирования (для этого языки программирования, на которых реализованы версии, сравнивают по набору признаков, например, типизация, парадигмы и др.) [16]. Таким образом, выбранное решение — это значение той группы версий, отличие между которыми является наибольшим, что повышает надежность программной системы в целом.

Одна из версий модуля решения СЛАУ была реализована на базе лабораторной информаци-

Таблица 3. Результаты расчета содержания золота с использованием различных фильтров

Table 3. Results of gold content calculation using different kinds of filters

Симметричный и асимметричный фильтры				Симметричный и симметричный узкий фильтры			
Содержание золота менее 58,5 %		Содержание золота более 58,5 %		Содержание золота менее 58,5 %		Содержание золота более 58,5 %	
$C_{Au}^{асим} - C_{Au}^{сим}$	Число проб	$C_{Au}^{асим} - C_{Au}^{сим}$	Число проб	$C_{Au}^{уз} - C_{Au}^{сим}$	Число проб	$C_{Au}^{уз} - C_{Au}^{сим}$	Число проб
–0,05	3	–0,03	4	–0,04	8	–0,02	3
–0,04	7	–0,01	9	–0,03	38	–0,01	10
–0,03	35	0,00	14	–0,02	81	0	16
–0,02	78	+0,01	24	–0,01	14	0,01	21
–0,01	16	+0,02	101	0	10	0,02	107
0,00	15	+0,03	51	0,01	7	0,03	48
+0,01	5	+0,04	7	0,03	3	0,04	6
+0,02	2	+0,05	3			0,05	2
Средневзвешенная разность							
–0,018		+0,018		–0,019		+0,019	

онной системы с использованием внутреннего языка программирования системы (LIMS Basic), а три другие — представлены в виде отдельных модулей и интегрированы в LIMS. Языки реализации оставшихся трех версий: SQL, C# и Python.

Для решения СЛАУ в версиях были реализованы следующие алгоритмы: метод Гаусса (LIMS Basic) [17], метод Гаусса – Жордана (SQL), матричный метод (C#) [18]. Версия же на языке Python решает СЛАУ с применением готового класса `linalg` из пакета `numpy`.

Стоит отметить, что перед запуском алгоритма решения СЛАУ каждая версия программного модуля проверяет количество строк (уравнений) в полученной из БД выборке. В случаях, если система содержит менее шести уравнений (6 — количество металлов, интенсивности линий которых включены в формулу (5), но более трех, то по ним рассчитывают коэффициенты линейной зависимости и определяют содержание золота в пробе. Если же конечная матрица содержит менее трех ВГО, то поиск осуществляется по БД в пределах фильтра только по золоту, на основании полученной выборки составляют СЛАУ с двумя неизвестными, т.е. находят только коэффициенты α_0 и α_{Au} из формулы (5). В обоих случаях полученному результату определения золота присваивают статус «предварительный», а саму пробу направляют на пробирный анализ.

В процессе внедрения методики выявлено негативное влияние остановок работы прибора на результаты анализа. Расхождение между результатами РФА и пробирного анализа превышает допустимые 0,13 % в течение некоторого времени, пока не установится требуемая траектория движения электронов в материале анода и выход флуоресценции рентгеновской трубки (РТ) не вернется к оптимальным параметрам. К сожалению, интенсивности линий, измеренные в период нестабильной работы рентгеновской трубки, непригодны для внесения в БД. Для определения окончания периода нестабильной работы РТ было предложено использовать образец контроля стабильности ($KO_{\text{стаб}}$), который представляет собой пробу анализируемого материала с известным содержанием золота, найденным пробирным методом. Для определения состояния работы РТ анализируют $KO_{\text{стаб}}$, полученное содержание золота сравнивают с его аттестованным значением в образце. Если расхождение не превышает погрешности методики, работу РТ считают стабильной.

В период нестабильной работы РТ контрольный образец стабильности анализируют с каждой партией проб, а в период стабильной работы РТ — раз в неделю. Расхождение результатов определения золота в этом образце в качестве по-

правки вносят в результаты анализа сопутствующей группы проб. Следует отметить, что интенсивности линий элементов для проб, проанализированных в период нестабильной работы РТ, исключают из БД с помощью интерфейса, специально разработанного в LIMS. Он предоставляет возможность редактирования БД (добавлять, исключать, изменять значения интенсивностей), а по запросу пользователя может быть сформирован отчет. Через данный интерфейс задают параметры формирования конечной матрицы: количество строк и значения фильтров (предусмотрена возможность задания несимметричного фильтра). Кроме того, если измеренные интенсивности линий элементов превышают предельные значения, что приводит к некорректности результата анализа, статус анализа автоматически изменяется на «предварительный», а проводивший анализ специалист, как и аналитик статистической БД, получает об этом уведомление.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика рентгенофлуоресцентного определения золота в ювелирных сплавах, в основу которой положено применение уравнения связи — линейной регрессии. Коэффициенты регрессии рассчитывают с помощью виртуальных градуировочных образцов, размещенных в электронной базе данных. В качестве ВГО используют результаты анализа реальных проб: интенсивности рентгеновских линий элементов, входящих в состав образцов, и значения содержания золота, полученные методом пробирного анализа.

Для анализируемой пробы с помощью фильтров по интенсивностям подбирают соответствующие ВГО и с применением нескольких алгоритмов, реализованных на различных языках программирования, рассчитывают коэффициенты регрессии. Такой подход позволяет повысить надежность и устойчивость к сбоям программного модуля для решения СЛАУ.

Наилучшую форму регрессии выбирали двумя способами: методом включения влияющего фактора и методом оценки корреляции невязок с влияющим фактором. В первом случае в регрессию включают фактор, обеспечивающий наименьшее стандартное отклонение, а во втором — наилучшую корреляцию с невязками. В результате было выбрано уравнение линейной регрессии, учитывающее влияние на интенсивность линии золота таких элементов, как серебро, медь, цинк, никель и палладий.

Различное содержание золота в пробах (56,0 – 63,0 %) приводит к необходимости применения различных фильтров для выбора подходя-

щих ВГО. Исследования показали, что применение асимметричного фильтра для данного материала решает проблему смещения рассчитанных содержаний золота в сторону значения 58,5 %, а для БД, содержащих более 4 – 5 тысяч ВГО, достаточно применения узких симметричных фильтров, что также существенно упрощает алгоритм расчета.

Производственные испытания методики при анализе более чем двух тысяч проб подтвердили выводы, сделанные во время ее разработки. Однако было выявлено негативное влияние остановок в работе рентгеновской трубки на качество результатов анализа: часть проб, проанализированных в период нестабильной работы трубки, исключали из БД с помощью интерфейса, созданного в рамках LIMS.

В настоящее время методика внедрена в практику аналитического центра Красцветмета. Несмотря на реализацию алгоритма проведения анализа, не предусмотренного ПО рентгеновского спектрометра Axios, порядок операций, выполняемых персоналом, остался неизменным. Это обстоятельство указывает на то, что интеграция аналитического прибора в информационную сеть позволяет разработать методики, учитывающие специфику производства, уровень развития цифровых технологий и квалификацию аналитической службы предприятия.

Диапазон определяемых содержаний золота составляет от 56,0 до 63,0 %, ему соответствует более 89,3 % от всего количества поступающих проб. Точность результатов определения золота не хуже 0,13 % абс., время анализа одной пробы составляет 1 ч, что существенно меньше, чем при использовании пробирного метода (8 ч). Производительность методики — 4 – 5 проб в час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. — М.: Физматлит, 2007. — 240 с.
2. Смагунова А. Н., Павлинский Г. В. Иркутская школа рентгеноспектрального анализа (РСА) / Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. С. 205 – 210.
3. Царенко В. А., Кононцев С. Г., Хабеев И. А. Измерения массовых долей платины, палладия и серебра в сплавах на основе золота рентгеноспектральным методом / Тезисы докл. XXII Междунар. Чернышев. совещ. по химии, анализу и технологии платин. металлов. — М., 2019. С. 82.
4. Хабеев И. А., Мирошниченко Н. А., Блохина М. А. и др. Химико-рентгенофлуоресцентное определение малых количеств Pt, Pd, Rh, Ir в технологических растворах / Аналитика Сибири и Дальнего Востока: тезисы докл. Т. 2. — Новосибирск, 2004. С. 70.
5. Житенко Л. П., Обрезумов В. П., Бухрякова С. К. и др. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 4 – 14.
6. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Множественная регрессия. — М.: Дialeктика, 2007. — 912 с.
7. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. — М.: Физматлит, 2010. — 560 с.
8. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. — СПб.: Лань, 2009. — 608 с.
9. Ahmadi M., Rad B. B., Thomas M. O. Tailoring Software Development Methodologies for Reliability / J. Telecommunication, Electronic and Computer Engineering (JTEC). 2018. Vol. 10. N 3. P. 117 – 121.
10. Левкина У. С., Литвинова А. О. Повышение надежности программного обеспечения / Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 2. № 13. С. 107 – 108.
11. Завьялова О. И., Гриценко С. Н., Тынченко С. В., Царев Р. Ю. Модель формирования оптимальной программной системы по схеме блока восстановления с согласованием / Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1. <http://science-education.ru/ru/article/view?id=18871> (дата обращения 20.04.2020).
12. Кузнецов А. С., Ченцов С. В., Царев Р. Ю. Многоэтапный анализ архитектурной надежности и синтез отказоустойчивого программного обеспечения сложных систем. — М.: Инфа-М, 2018. — 144 с.
13. Gruzenkin D. V., Grishina G. V., Durmuş M. S., et al. Compensation model of multi-attribute decision making and its application to N-version software choice / Computer Science On-line Conference 2017. P. 148 – 157. DOI: 10.1007/978-3-319-57141-6_16.
14. Котенок А. В. Реализация алгоритмов мультиверсионного голосования / Современные наукоемкие технологии. 2007. № 8. С. 44 – 45.
15. Грузенкин Д. В., Якимов И. А., Кузнецов А. С., Царев Р. Ю. Определение метрики диверсифицированности мультиверсионного программного обеспечения на уровне алгоритмов / Фундаментальные исследования. 2017. № 6. С. 36 – 40.
16. Грузенкин Д. В., Михалев А. С. Определение метрики диверсифицированности мультиверсионного программного обеспечения на уровне языков программирования / Программная инженерия. 2019. Т. 10. № 9 – 10. С. 384 – 390. DOI: 10.17587/prin.10.384-390.
17. Мудров А. Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. — Томск: МП «Раско», 1991. — 272 с.
18. Фаддеев Д. К., Фаддеева В. Н. Вычислительные методы линейной алгебры. Т. 1. — М.: Физматгиз, 1960.

REFERENCES

1. Pavlinsky G. V. Fundamentals of X-Ray Physics. — Cambridge: CISP Ltd., 2008. — 245 p.
2. Smagunova A. N., Pavlinskii G. V. The Irkutsk school of X-ray spectrochemical analysis / J. Anal. Chem. 2005. Vol. 60. N 2. P. 181 – 186. DOI: 10.1007/S10809-005-0058-1.
3. Tsarenko V. A., Konontsev S. G., Khabeev I. A. X-ray spectral measurements of mass fractions of platinum, palladium and silver in gold-based alloys / Proc. of XXII International Chernyshev conference on chemistry, analytics and technology of platinum metals. 2019. P. 82 [in Russian].
4. Khabeev I. A., Miroshnichenko N. A., Blohina M. A., et al. Chemistry-X-ray fluorescence determination of small amounts of Pt, Pd, Rh Ir in technological solutions / Proc. of Analytics of Siberia and the Far East Conference. 2004. P. 70 [in Russian].
5. Zhitenko L. P., Obrezumov V. P., Bukhryakova S. K., et al. Current State and Problems of High Content Determination of Platinum Metals in Alloys and Articles (a review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 8. P. 4 – 14 [in Russian].
6. Draper N. R., Smith H. Applied regression analysis. 3rd Edition. — New York: John Wiley & Sons, 1998. — 715 p.
7. Gantmacher F. R. The Theory of Matrices. — AMS Chelsea Publishing: Reprinted by American Mathematical Society, 2000. — 660 p.

8. **Bronshtein I. N., Semendyaev K. A.** A handbook of mathematics for engineers and students of technical colleges. — St. Petersburg: Lan', 2009. — 608 p. [in Russian].
9. **Ahmadi M., Rad B. B., Thomas M. O.** Tailoring Software Development Methodologies for Reliability / J. Telecommunication, Electronic and Computer Engineering (JTEC). 2018. Vol. 10. N 3. P. 117 – 121.
10. **Levkina U. S., Litvinova A. O.** Increasing software reliability / Akt. Probl. Aviats. Kosmonavt. 2017. Vol. 2. N 13. P. 107 – 108 [in Russian].
11. **Zavyalova O. I., Gritsenko S. N., Tynchenko S. V., Tsarev R. Yu.** Optimization model for synthesis of a software system based on the consensus recovery block scheme / Sovr. probl. nauki obrazov. 2015. N 1-1. <http://science-education.ru/ru/article/view?id=18871> [in Russian].
12. **Kuznetsov A. S., Chentsov S. V., Tsarev R. Yu.** Multistage analysis of architectural reliability and synthesis of fault-tolerant software of complex systems. — Moscow: Infra-M, 2013. — 142 p. [in Russian].
13. **Gruzenkin D. V., Grishina G. V., Durmuş M. S., et al.** Compensation model of multi-attribute decision making and its application to N-version software choice / Computer Science On-line Conference 2017. P. 148 – 157. DOI: 10.1007/978-3-319-57141-6_16.
14. **Kotenok A. V.** Implementation of multi-version voting algorithms / Sovr. Nauk. Tekhnol. 2007. N 8. P. 44 – 45 [in Russian].
15. **Gruzenkin D. V., Yakimov I. A., Kuznetsov A. S., Tsarev R. Yu.** N-version software diversity metric definition on the algorithm level / Fundam. Issl. 2017. N 6. P. 36 – 40 [in Russian].
16. **Gruzenkin D. V., Mikhalev A. S.** N-Version Software Diversity Metric Definition at the Programming Languages Level / Program. Inzh. 2019. Vol. 10. N 9 – 10. P. 384 – 390 [in Russian]. DOI: 10.17587/prin.10.384-390.
17. **Mudrov A. E.** Numerical methods for PCs in BASIC, Fortran, and Pascal. — Tomsk: MP "Rasko", 1991. — 270 p. [in Russian].
18. **Faddeev D. K., Faddeeva V. N.** Numerical methods of linear algebra. — Moscow: GIFML, 1960. — 656 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-24-28>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА АБСОРБЦИЮ ВОДОРОДА ПРИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЕ СТАЛИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© **Екатерина Геннадьевна Раковская^{1*},
Людмила Константиновна Ягунова²**

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова, Россия, 194021, г. С.-Петербург, Институтский пер., д. 5; *e-mail: rakovskayabzd@gmail.com

² Балтийский федеральный университет имени И. Канта, Россия, 236016, г. Калининград, ул. А. Невского, д. 14.

*Статья поступила 27 марта 2020 г. Поступила после доработки 22 апреля 2020 г.
Принята к публикации 29 апреля 2020 г.*

При катодной защите стали в морской воде возможно выделение водорода на поверхности катода и проникновение его в глубь металла. Этот процесс опасен тем, что внедренный при катодной поляризации водород может приводить к появлению водородной хрупкости металла и, как следствие, разрушению изделий и конструкций. В статье представлены результаты исследования влияния температуры и внешних растягивающих напряжений на наводороживание катодно защищаемой стали в спокойной и подвижной балтийской морской воде. Анализировали также ингибирующее наводороживание под действием бензолсульфопиридинхлорида в качестве ингибитора. Для нагружения использовали машину МИП-102 (для проволочных образцов) и специальное оборудование (для полукольцевых и пластинчатых образцов), позволяющее плавно регулировать прилагаемую нагрузку, которую задавали стрелой прогиба и контролировали динамометрами. При исследовании влияния температуры на наводороживание стали рабочую ячейку термостатировали. Поляризацию проволочных и пластинчатых образцов проводили в течение 96 ч, полукольцевых — 1 ч. В процессе испытаний потенциал определяли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения. Послойное распределение водорода, абсорбированного металлом, оценивали методом анодного растворения. Установили, что увеличение внешне приложенных растягивающих напряжений повышает водородосодержание приповерхностных слоев стали как в спокойной, так и подвижной морской воде. Поглощенный металлом водород вызывает изменение потенциала поверхности материала (чем больше поглощенного водорода, тем сильнее изменение). В движущейся воде водород абсорбируется активнее. Вместе с тем приложение нагрузки не влияет на наводороживание в присутствии ингибитора, способствующего уменьшению водородосодержания в металле.

Ключевые слова: наводороживание стали; катодная защита; растягивающие напряжения; ингибирующее действие; изменение потенциала.

STUDY OF THE EFFECT OF TENSILE STRESSES ON HYDROGEN ABSORPTION UPON CATHODIC PROTECTION OF STEEL IN SEA WATER

© **Ekaterina G. Rakovskaya^{1*}, Lyudmila K. Yagunova²**

¹ St. Petersburg State Forest Technical University, 5, Institutsky per., St. Petersburg, 194021, Russia;
*e-mail: rakovskayabzd@gmail.com

² Kant Baltic Federal University, 14, ul. A. Nevskogo, Kaliningrad, 236016, Russia.

Received March 27, 2020. Revised April 22, 2020. Accepted April 29, 2020.

When using cathodic protection of steel in sea water, hydrogen can be accumulated on the cathode surface and penetrate deep into the metal. This rather dangerous phenomenon of hydrogen corrosion can lead to hydrogen embrittlement, i.e., to destruction of the metal. We present the results of studying the impact of the temperature and external tensile stresses on the hydrogenation of cathodically protected steel in calm and mobile Baltic sea water. Dependence of the inhibitory hydrogenation on the temperature and applied load under the action of benzenesulfapyridine chloride as an inhibitor was analyzed. An MIP-102 machine (wire samples) and special equipment (half-ring and plate lamellar samples) were used to provide smooth control of the applied load set by the deflection and controlled by dynamometers (lamellar samples were tested under constant deformation). When studying the effect of temperature on steel hydrogenation, the working cell was thermostatically controlled. The wire and plate samples were polarized for 96 h, and half-ring samples for 1 h. The potential was measured with respect to the silver chloride reference electrode. The layered distribution of absorbed hydrogen in the metal was determined using anodic dissolution. It is shown that external tensile stresses increase the hydrogen content in the surface layers of steel. Hydrogen absorbed by a metal changes the potential of the steel surface (the more absorbed hydrogen, the stronger change). It is also shown that hydrogen is absorbed by the metal more actively in moving seawater than in calm water; and an increase in the load contributes to an increase in hydrogen content in the metal both in calm and mobile seawater. However, the load did not affect the hydrogen absorption with the inhibitor present, thus providing reduction of the hydrogen content in the metal under loading.

Keywords: steel hydrogenation; cathodic protection; tensile stresses; inhibitory effect; potential change.

Введение

В настоящее время для защиты металлов от коррозии в морской воде широко применяют так называемую катодную защиту [1 – 4]. Однако при катодной поляризации стали возможно выделение водорода на поверхности катода и его проникновение в глубь металла. Это опасно тем, что водород, внедренный в металл в процессе катодной защиты, может привести к водородной хрупкости и развитию статической водородной усталости стали и, как следствие, разрушению изделий и конструкций [5 – 7].

В случае напряженных сталей искажения решетки металла, вызванные упругими и пластическими деформациями, существенно влияют на абсорбцию водорода, способствуя созданию критических его концентраций в местах будущих разрушений [8 – 11].

Цель работы — исследование влияния температуры и внешних растягивающих напряжений на абсорбцию водорода сталью при катодной ее защите в морской воде и ингибирующее наводороживание под действием бензолсульфопиридинхлорида.

Материалы, методики, оборудование

Исследовали образцы из высокопрочной судостроительной стали: пластинчатые ($70 \times 15 \times 1,5$ мм), полукольцевые ($20 \times 15 \times 1,5$ мм) с концентратором напряжений и провололочные (диаметр — 0,5 мм). При подготовке образцы полировали тонкой наждачной бумагой и обезжиривали. Испытания проводили в балтийской морской воде. Провололочные образцы статически нагружали с помощью машины МИП-102, полукольцевые и пластинчатые — с использованием специального приспособления, позволяющего

плавно регулировать прилагаемую нагрузку, которую контролировали динамометрами с индикаторами часового типа. Пластинчатые образцы испытывали при постоянной деформации (нагрузку задавали стрелой прогиба). При исследовании влияния температуры на наводороживание стали рабочую ячейку термостатировали. Концентрация вводимого в морскую воду ингибитора (использовали бензолсульфопиридинхлорид [9]) составляла 0,002 моль/л.

Поляризацию провололочных и пластинчатых образцов при плотности тока 5 мА/см^2 проводили в течение 96 ч, полукольцевых — 1 ч. Отметим, что образующийся на образцах и влияющий на потенциал катодный гидроокисно-солевой осадок обусловил продолжительное время поляризации в первом случае. Потенциал в ходе испытаний определяли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения. По окончании поляризации послойное распределение водорода, абсорбированного металлом, оценивали методом анодного растворения [9]. На пластинчатых образцах потенциал измеряли в пяти точках по длине деформированного образца. После разрезания образца содержание водорода определяли в каждой из пяти его частей.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость водородосодержания металла от приложенной нагрузки для полукольцевых образцов. Видно, что внешние растягивающие напряжения увеличивают водородосодержание приповерхностных слоев стали. Наибольшее количество водорода абсорбируется при 70 % от предельной нагрузки, при которой образцы разрушаются на воздухе (для провололочных — при 35 %).

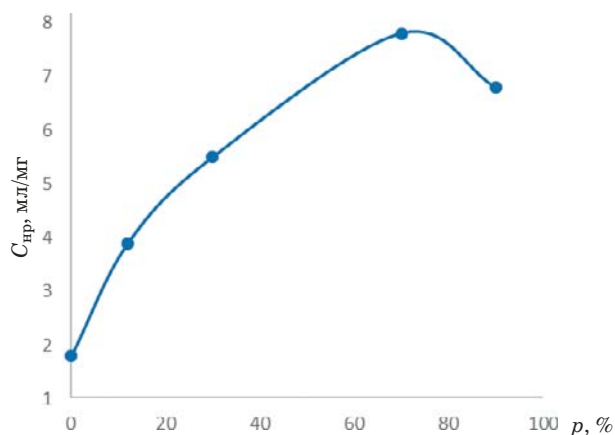


Рис. 1. Зависимость водородосодержания металла $C_{\text{нр}}$ от приложенной нагрузки P (толщина снятого слоя — 30 мкм)

Fig. 1. Dependence of the hydrogen content in metal on applied load P (the thickness of removed layer — 30 μm)

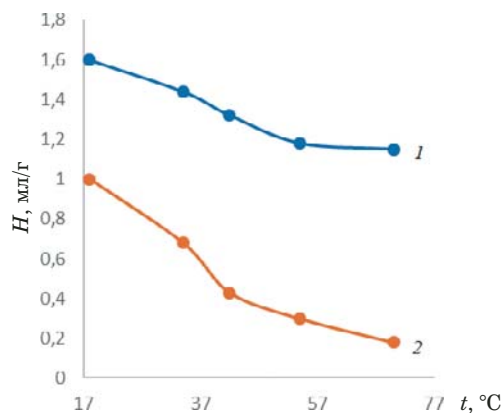


Рис. 3. Зависимость содержания водорода в металле H от температуры t для подвижной (1) и спокойной (2) морской воды

Fig. 3. Temperature dependence of the hydrogen content H in metal in mobile (1) and calm sea water (2)

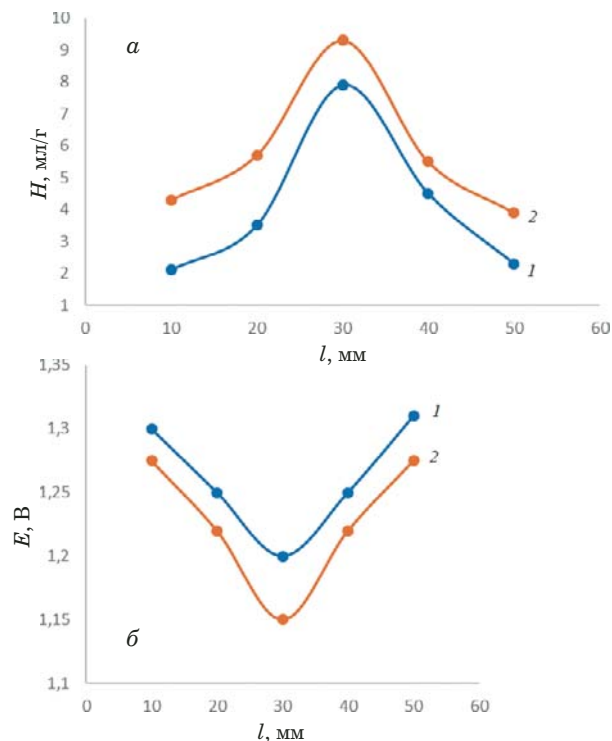


Рис. 2. Распределения водорода H (а) и потенциала E (б) по длине l пластинчатого образца при стреле прогиба 2 (1) и 6 мм (2)

Fig. 2. Hydrogen content H (a) and potential E (b) distributions along the length l of plate lamellar sample for different deflection values 2 (1) and 6 mm (2)

Распределения водорода и потенциала по длине пластинчатого образца представлены на рис. 2 (температура — 18 °C). Видно, что максимальное количество поглощенного водорода и минимум потенциала приходятся на наиболее напряженную центральную область. Это, вероятно, связано с деформацией и изменением электрохимических свойств поверхности [6, 12, 14, 15].

В движущейся морской воде (в нашем случае скорость составляла 2 м/с) водород абсорбировался металлом более активно (рис. 3). Вместе с тем увеличение нагрузки способствовало росту водородосодержания независимо от скорости движения среды. Иначе говоря, движение среды определяет больший уровень наводороживания. Это можно объяснить тем, что если в спокойной морской воде в прикатодном пространстве образуется щелочная зона ($\text{H}_2\text{O} + e \leftrightarrow \text{H}_{\text{ад}} + \text{OH}^-$), то в движущейся подобного не наблюдается и процесс разряда молекул воды протекает беспрепятственно.

На рис. 4 приведены изменения потенциала поверхности металла со временем в движущейся и спокойной морской воде при различной температуре. Видно, что ход кривых практически не меняется. На них можно выделить три характерных участка: падение потенциала, затем его рост и плавное монотонное повышение (условно стационарный режим). В движущейся среде в целом уровень потенциала ниже, что можно объяснить нарушением окисных пленок потоком морской воды. С ростом температуры водородосодержание металла уменьшается: в спокойной воде — с $1,020 \pm 0,022$ до $0,170 \pm 0,004$, в подвижной — с $1,600 \pm 0,023$ до $1,150 \pm 0,030$ мг/г.

Отметим, повышение температуры приводит к усилению электрохимической десорбции водорода (равновесие $\text{H}_{\text{ад}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{ад}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{мет}}$ смещается влево).

Распределение водородосодержания по глубине металла без и в присутствии ингибитора (бензолсульфопиридинхлорида) приведено на рис. 5 (температура — 18 °C). Видно, что водород концентрируется, в основном, в приповерхностных слоях. Это связано с формированием вокруг коллекторов поля напряжений и деформации,

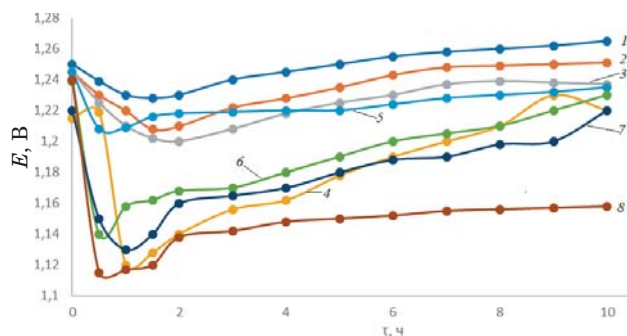


Рис. 4. Зависимости потенциала поверхности металла E от времени τ в подвижной и спокойной морской воде при температуре 18 (1, 5), 30 (2, 6), 40 (3, 7) и 50 °C (4, 8) соответственно

Fig. 4. Time dependence (τ) of the surface potential (E) of metal in moving and calm sea water at different temperatures 18 (1, 5), 30 (2, 6), 40 (3, 7), and 50 °C (4, 8), respectively

препятствующего следующим порциям водорода проникать в глубь металла [13]. Использование ингибитора на характер распределения водорода по слоям не влияет, оно лишь уменьшает водородосодержание каждого слоя.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что внешне приложенные растягивающие напряжения повышают водородосодержание приповерхностных слоев стали исследуемых образцов в спокойной и подвижной морской воде. Причем в движущейся среде процесс абсорбции протекает активнее. Установили, что наибольшее количество водорода в проволоочных образцах абсорбируется при 35 % от предельной нагрузки, а в полукольцевых — при 70. В случае пластинчатых образцов максимальное количество водорода поглощается наиболее напряженной центральной частью. Кроме того, поглощенный водород вызывает изменение потенциала поверхности металла. С ростом температуры водородосодержание металла в спокойной и подвижной морской воде уменьшается. Применение ингибитора не влияет на характер распределения водорода по слоям, а лишь понижает водородосодержание каждого слоя. При увеличении нагрузки ингибитор способствует уменьшению водородосодержания в металле. Адсорбируясь на активных центрах, он экранирует поверхность металла и затрудняет разряд молекул воды.

ЛИТЕРАТУРА

- Кузьмин Ю. Л., Троценко В. Н., Медяник Т. Е., Лашевский В. О., Седельников Н. Г. Электродные материалы для систем катодной защиты от коррозии судов и морских сооружений / Российский химический журнал. 2009. Т. 53. № 4. С. 62 – 69.

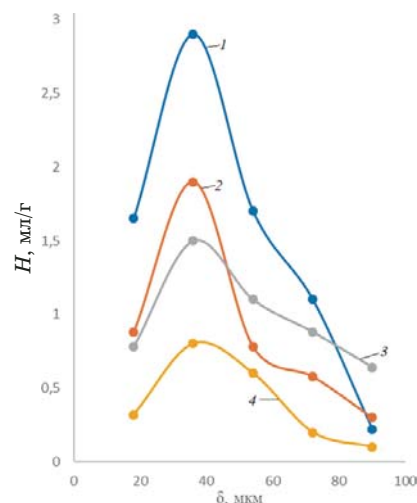


Рис. 5. Зависимости содержания водорода H от глубины δ без (1, 2) и в присутствии (3, 4) ингибитора при стреле прогиба 8 (1, 3) и 0 мм (2, 4)

Fig. 5. Dependence of hydrogen distribution H in the depth δ in the absence of the inhibitor (1, 2) and with the inhibitor (3, 4) at different deflection δ (1, 3) and 0 mm (2, 4)

- Чернов Б. Б., Фирсова Л. Ю., Нугманов А. М. Закономерности образования солевых отложений при катодной защите стали в морской воде / Морские интеллектуальные технологии. 2016. Т. 33. № 1 – 3. С. 226 – 233.
- Синько В. Ф. Комплексная электрохимическая защита от коррозии и микроорганизмов трубчатых свай опор Керченского моста / Практика противокоррозионной защиты. 2017. Т. 84. № 2. С. 29 – 37.
- Валюшок А. В., Владимиров Л. В., Замятин А. В., Гончаров А. В. Поиск технических решений по защите причальных сооружений от коррозии / Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Т. 7. № 6. С. 82 – 92.
- Хижняков В. И., Негодин А. В. Коррозионное растрескивание катодно защищаемых газонефтепроводов в процессе длительной эксплуатации / Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. С. 264 – 267.
- Alekseeva E. L., Belyaev A. K., Zegzhda A. S., Polyansky A. M., Polyansky V. A., Frolova K. P., Yakovlev Yu. A. The influence of the boundary layer on the distribution of hydrogen concentrations during testing of steels on resistance to hydrogen cracking / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. N 3. P. 43 – 57.
- Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Колмаков А. Г., Гвоздев А. Е. Механизм водородного растрескивания металлов и сплавов (обзор) / Материаловедение. 2018. № 3. С. 27 – 33.
- Баранов В. П., Сергеев Н. Н. Кинетика разрушения и прогнозирование долговечности деформированных высокопрочных сталей в водородсодержащих средах. — Тула: ТГПУ, 2007. — 210 с.
- Белоглазов С. М. Электрохимический водород и металлы. Поведение, борьба с охрупчиванием. — Калининград: КГУ, 2004. — 321 с.
- Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. — М.: Металлургия, 1985. — 192 с.
- Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. — М.: Металлургия, 1982. — 230 с.
- Матвиенко Ю. Г., Выговский В. Е., Лубнин Е. Н., Спиридонов В. Б. Распределение водорода в зоне усталостной трещины и закономерности ее распространения в электроли-

тически наводороживаемой стали 07X16H6 / ФХММ. 1990. Т. 26. № 3. С. 9 – 14.

13. **Синютина С. Е., Вигдорович В. И.** Некоторые аспекты наводороживания металлов / Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 2002. Т. 7. № 1. С. 129 – 140.
14. **Сергеев Н. Н., Сергеев А. Н., Кутепов С. Н., Гвоздев А. Е., Агеев Е. В.** Анализ теоретических представлений о механизмах водородного растрескивания металлов и сплавов / Известия Юго-Западного государственного университета. 2017. Т. 72. № 3. С. 6 – 33.
15. **Загидуллин Р. Н., Дмитриева Т. Г., Ямалиев Р. Ф.** Ингибиторы для защиты металлов от коррозии и наводороживания / Химическая промышленность сегодня. 2013. № 3. С. 9 – 20.

REFERENCES

1. **Kuzmin Yu. L., Troshchenko V. N., Medyanik T. E., Lashchevsky V. O., Sedelnikov N. G.** Electrode materials for cathodic corrosion protection systems for ships and marine structures / Russian Chemical Journal. 2009. Vol. 53. N 4. P 62 – 69.
2. **Chernov B. B., Firsova L. Yu., Nugmanov A. M.** Patterns of formation of salt deposits during cathodic protection of steel in sea water / Mor. Intellekt. Tekhnol. 2016. Vol. 33. N 1 – 3. P 226 – 233 [in Russian].
3. **Sinko V. F.** Integrated electrochemical protection against corrosion and microorganisms of tubular piles of the supports of the Kerch bridge / Prakt. Protivokorr. Zashch. 2017. N 2(84). P 29 – 37 [in Russian].
4. **Valyushok A. V., Vladimirov L. V., Zamyatin A. V., Goncharov A. V.** Search for technical solutions for the protection of berthing facilities against corrosion / Nauka Tekhnol. Truboprov. Transp. Nefti Nefteprod. 2017. Vol. 7. N 6. P 82 – 92 [in Russian].
5. **Khizhnyakov V. I., Negodin A. V.** Corrosion cracking of cathodically protected gas and oil pipelines during continuous operation / Vestn. Tomsk. Gos. Arkhitekt.-Stroit. Univ. 2017. P. 264 – 267 [in Russian].
6. **Alekseeva E. L., Belyaev A. K., Zegzhda A. S., Polyansky A. M., Polyansky V. A., Frolova K. P., Yakovlev Yu. A.** The influence of the boundary layer on the distribution of hydrogen concentrations during testing of steels on resistance to hydrogen cracking / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. N 3. P 43 – 57.
7. **Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Kolmakov A. G., Gvozdev A. E.** The mechanism of hydrogen cracking of metals and alloys (review) / Materialovedenie. 2018. N 3. P 27 – 33 [in Russian].
8. **Baranov V. P., Sergeev N. N.** Kinetics of fracture and prediction of the durability of deformed high-strength steels in hydrogen-containing media. — Tula: TSPU, 2007. — 210 p. [in Russian].
9. **Beloglazov S. M.** Electrochemical hydrogen and metals. Behavior, struggle with embrittlement. — Kaliningrad: KSU, 2004. — 321 p. [in Russian].
10. **Archakov Yu. I.** Hydrogen corrosion of steel. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 192 p. [in Russian].
11. **Shapovalov V. I.** The effect of hydrogen on the structure and properties of iron-carbon alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1982. — 230 p. [in Russian].
12. **Matvienko Yu. G., Vygovsky V. E., Lubnin E. N., Spiridonov V. B.** Hydrogen distribution in the zone of a fatigue crack and the laws of its propagation in electrolytically hydrogenated steel 07X16H6 / FKhMM. 1990. Vol. 26. N 3. P 9 – 14 [in Russian].
13. **Sinyutina S. E., Vigdorovich V. I.** Some aspects of the hydrogen distillation of metals / Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki. 2002. Vol. 7. N 1. P 129 – 140 [in Russian].
14. **Sergeev N. N., Sergeev A. N., Kutepov S. N., Gvozdev A. E., Ageev E. V.** Analysis of theoretical concepts on the mechanisms of hydrogen cracking of metals and alloys / Izv. Yugo-Zapad. Gos. Univ. 2017. Vol. 72. N 3. P 6 – 33 [in Russian].
15. **Zagidullin R. N., Dmitrieva T. G., Yamaliev R. F.** Inhibitors for the protection of metals from corrosion and hydrogenation / Khim. Promyshl. Segodnya. 2013. N 3. P 9 – 20 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-29-35>

КОНТРОЛЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА С ИЗОГНУТЫМ ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

© Владимир Петрович Сиротинкин*, Олег Витальевич Баранов, Александр Юрьевич Федотов, Сергей Миронович Барinov

Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр. 49;

*e-mail: sir@imet.ac.ru

*Статья поступила 7 июня 2019 г. Поступила после доработки 20 января 2020 г.
Принята к публикации 23 января 2020 г.*

Представлены результаты исследования фазового состава перспективных фосфатов кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с помощью рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором методом наложения рентгенодифракционных спектров. С учетом образующихся в процессе синтеза примесных фаз приведены оптимальные экспериментальные условия (угловые положения рентгеновской трубки и детектора, размер щелей, время экспозиции). Отмечены конструктивные особенности дифрактометра, влияющие на профильные характеристики рентгеновских дифракционных пиков, а также определен состав для его калибровки (смесь ацетата натрия и оксида иттрия). Построенные по литературным данным теоретические рентгенодифракционные спектры для исследуемых образцов перспективных фосфатов кальция использовали для анализа их фазового состава. Установлено, что порошок высокотемпературной формы трикальцийфосфата значительно адсорбирует воду из окружающей среды. Кроме того, на рентгенодифракционных спектрах дикальцийфосфата дигидрата присутствует значительная текстура, а на спектре октакальцийфосфата пентагидрата — лишь один интенсивный пик на малых углах. Для всех образцов фиксировали значительные отклонения зарегистрированных угловых положений и относительной интенсивности дифракционных пиков от теоретических значений. Наиболее эффективным оказался метод графического сопоставления экспериментальных рентгенодифракционных спектров и предварительно зарегистрированных спектров эталонных фосфатов кальция и возможных примесных фаз (в этом случае необходимость калибровки прибора отсутствует). При его использовании общее время анализа одного образца составляло не более 10 мин.

Ключевые слова: рентгенодифракционное исследование; позиционно-чувствительный детектор; калибровка; перспективные фосфаты кальция; примесные фазы; фазовый состав.

CONTROL OF THE PHASE COMPOSITION OF ADVANCED CALCIUM PHOSPHATES USING AN X-RAY DIFFRACTOMETER WITH A CURVED POSITION-SENSITIVE DETECTOR

© Vladimir P. Sirotinkin*, Oleg V. Baranov, Alexandr Yu. Fedotov, Sergei M. Barinov

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

*e-mail: sir@imet.ac.ru

Received June 7, 2019. Revised January 20, 2020. Accepted January 23, 2020.

The results of studying the phase composition of advanced calcium phosphates $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ using an x-ray diffractometer with a curved position-sensitive detector are presented. Optimal experimental conditions (angular positions of the x-ray tube and detector, size of the slits, exposure time) were determined with allowance for possible formation of the impurity phases during synthesis. The construction features of diffractometers with a position-sensitive detector affecting the profile characteristics of x-ray diffraction peaks are considered. The composition for calibration of the diffractometer (a mixture of sodium acetate and yttrium oxide) was determined. Theoretical x-ray diffraction patterns for corresponding calcium phosphates are constructed on the basis of the literature data. These x-ray diffraction patterns were used to determine the phase

composition of the advanced calcium phosphates. The features of advanced calcium phosphates, which should be taken into account during the phase analysis, are indicated. The powder of high-temperature form of tricalcium phosphate strongly adsorbs water from the environment. A strong texture is observed on the x-ray diffraction spectra of dicalcium phosphate dihydrate. A rather specific x-ray diffraction pattern of octacalcium phosphate pentahydrate revealed the only one strong peak at small angles. In all cases, significant deviations are observed for the recorded angular positions and relative intensity of the diffraction peaks. The results of the study of experimentally obtained mixtures of calcium phosphate are presented. It is shown that the graphic comparison of experimental x-ray diffraction spectra and pre-recorded spectra of the reference calcium phosphates and possible impurity phases is the most effective method. In this case, there is no need for calibration. When using this method, the total time for analysis of one sample is no more than 10 min.

Keywords: x-ray diffraction study; position-sensitive detector; calibration; advanced calcium phosphates; impurity phases; phase composition.

Введение

В последние годы при диагностике материалов широкое применение находят рентгеновские дифрактометры с позиционно-чувствительными (или координатными) детекторами [1, 2]. По сравнению с традиционно используемыми для проведения фазового анализа приборами с сцинтилляционными детекторами они имеют ряд преимуществ. Прежде всего время, необходимое для регистрации дифракционных спектров, значительно сокращается, а интенсивность регистрируемых пиков повышается. Однако необходимо учитывать, что при работе по методу на отражение для каждого фиксированного положения рентгеновской трубки и детектора требуется калибровка прибора, которая увеличивает продолжительность анализа [3].

Цель работы — исследование фазового состава перспективных фосфатов кальция с по-

мощью рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором методом наложения рентгенодифракционных спектров, исключая временные затраты на калибровку.

Материалы, методы, оборудование

Использовали дифрактометр «Дифрей-401» с блоком детектирования на основе изогнутого координатного детектора (газовая смесь — ксенон-метан, радиус изгиба — 114 мм, угловой разворот — 55° , число каналов аналого-цифрового преобразователя — 4000) [4]. В приборе реализована рентгенооптическая схема на отражение, при которой рентгеновская трубка и блок детектирования в процессе регистрации рентгенодифракционного спектра зафиксированы в необходимых положениях и неподвижны (рис. 1). Для определения угловых положений дифракционных пиков предварительно проводили калибровку дифрактометра по стандартным образцам.

Контроль фазового состава продуктов синтеза предполагает использование базы рентгенометрических данных PDF (Powder Diffraction File) (для неорганических соединений — база дифракционных данных PDF2) [5]. Альтернатива базе PDF — сопоставление экспериментальных результатов с рассчитанными теоретически по литературным источникам данными. Такой подход имеет определенные преимущества, поскольку исключает необходимость пересчета из углов в межплоскостные расстояния. Кроме того, можно использовать любое излучение, в частности, излучение хрома (стандарты PDF, особенно ранние, получены на излучении меди). База данных содержит штрих-диаграммы соединений, а не их рентгенодифракционные спектры, что гораздо менее наглядно. Учитывая все это, использовали сопоставление экспериментальных данных с расчетными.

К перспективным фосфатам кальция относятся, прежде всего, те, которые находят применение в биомедицине. Исследовали следующие соединения: гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА);

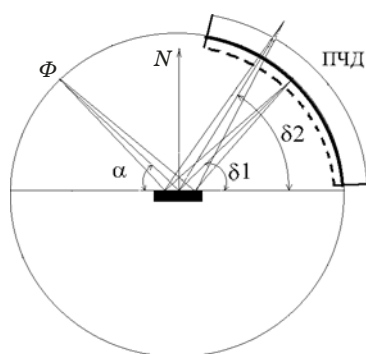


Рис. 1. Рентгенооптическая схема дифрактометра «Дифрей-401»: Φ — фокус рентгеновской трубки, расположенный на фокусирующей окружности; N — нормаль к поверхности образца; ПЧД — позиционно-чувствительный детектор; α — угол скольжения; δ_1, δ_2 — углы дифракции (пунктиром показано окно детектора с расположенным перед ним фильтром — ванадиевой фольгой, жирной линией — анод детектора)

Fig. 1. X-ray optics scheme of a Difr-401 diffractometer: Φ — the focus of the x-ray tube located on the focusing circle; N — normal to the sample surface; PSD — the position-sensitive detector; α — the incident angle; δ_1, δ_2 — diffraction angles (the dotted line shows the detector window with the filter (vanadium foil) located in front of it, the bold line — anode of the detector)

низко- и высокотемпературные формы трикальцийфосфата (витлокита) $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-ТКФ}$) и $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\alpha\text{-ТКФ}$); дикальцийфосфат дигидрат («брушит») $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДКФД); октакальцийфосфат пентагидрат $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ).

Исследуемые образцы характеризуются большими элементарными ячейками и, как правило, низкой симметрией, поэтому их рентгенодифракционные спектры содержат достаточно много частично перекрывающихся дифракционных пиков, что существенно затрудняет фазовый анализ. Разделению перекрывающихся пиков способствует рентгеновское излучение с большой длиной волны, в частности, излучение хрома, поэтому на приборе установили рентгеновскую трубку с хромовым анодом. Кроме того, при использовании хрома дифракционные пики для ДКФД и ОКФ, попадающие в область малых углов, наиболее интенсивны. Для исключения $K\beta$ -излучения, сопутствующего $K\alpha$ -излучению, использовали ванадиевый фильтр, который помещали перед блоком детектирования (см. рис. 1).

Для калибровки дифрактометра применяли смесь ацетата натрия CH_3COONa (его часто используют при жидкофазном синтезе фосфатов кальция) и оксида иттрия Y_2O_3 (характеризуется наличием интенсивных неперекрывающихся дифракционных пиков) [8, 9]. Наилучшим оказалось соотношение 2:1 (по массе).

Теоретические рентгенодифракционные спектры рассчитывали с помощью программы Powder Cell [7]. Отметим, что программа позволяла моделировать спектры не только отдельных соединений, но и их смесей в заранее выбранном соотношении. Наиболее интенсивные дифракционные пики лежат в диапазоне $5 - 65^\circ$ по шкале 2θ .

Синтез фосфатов осуществляют методами осаждения из растворов, твердофазного или гидротермального синтезов [10]. При этом на протекание химических реакций влияет множество факторов, что приводит к появлению в продуктах синтеза побочных (примесных) фаз (табл. 1).

С помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Япония) установили, что анализируемые образцы однофазные. Углы скольжения и установки детектора подбирали таким образом, чтобы наиболее интенсивные пики приходились на середину шкалы. Регистрируемый за одну съемку угловой диапазон составлял немногим более 40° .

Для сравнения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков экспериментальных спектров и соответствующих данных для стандартов чаще всего применяют метод Ханавальта, при котором соединения отбирают

по трем наиболее интенсивным пикам [6]. Регистрировали три самых интенсивных дифракционных пика, отвечающих синтезируемой фазе. Во всех случаях, кроме ДКФД, было достаточно одной съемки. При этом время для получения экспериментальных данных (два угловых диапазона) составляло не более 10 мин.

Поскольку угол установки рентгеновской трубки был постоянен, рентгенооптическая схема дифрактометра соответствовала фокусирующей схеме Брэгга — Брентано только для одного угла скольжения α , равного углу дифракции $\delta 1$ (см. рис. 1). Неравенство углов α и $\delta 2$ приводит к смещению пиков, изменению их формы и относительной интенсивности.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены экспериментальные и теоретические спектры исследуемых фосфатов. Вертикальными линиями обозначены дифракционные пики, для которых проводили сравнение угловых положений с теоретически рассчитанными. Условия получения спектров: ГА, β - и α -ТКФ, ДКФД (см. рис. 2, *и, к*) — углы установки рентгеновской трубки и детектора — 20 и 25° , щель — $0,3$ мм, экспозиция — 300 с; ДКФД (см. рис. 2, *ж, з*) — углы установки рентгеновской трубки и детектора — 5 и 25° , щель — $0,3$ мм, экспозиция — 300 с; ОКФ — углы установки рентгеновской трубки и детектора — 5 и 20° , щель — $0,2$ мм, экспозиция — 600 с.

Видно, что относительные интенсивности дифракционных пиков ГА и β -ТКФ хорошо согласуются между собой, худшее совпадение наблюдается на краевых участках спектров. Вместе с тем угловые положения пиков (см. табл. 2) существенно отличаются от теоретических. Отметим, что в некоторых случаях вместо стехиометрического ГА может образовываться апатитная фаза с дефицитом по кальцию $\text{Ca}_{1-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [22, 23], которая характеризуется очень широкими дифракционными пиками.

Таблица 1. Перспективные фосфаты кальция и наиболее часто встречающиеся примесные фазы [11 – 21]

Table 1. Advanced calcium phosphates and the most common impurity phases [11 – 21]

Соединение	Примесные фазы
ГА	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, CaO , CaCO_3
β -ТКФ	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
α -ТКФ	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
ДКФД	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4
ОКФ	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

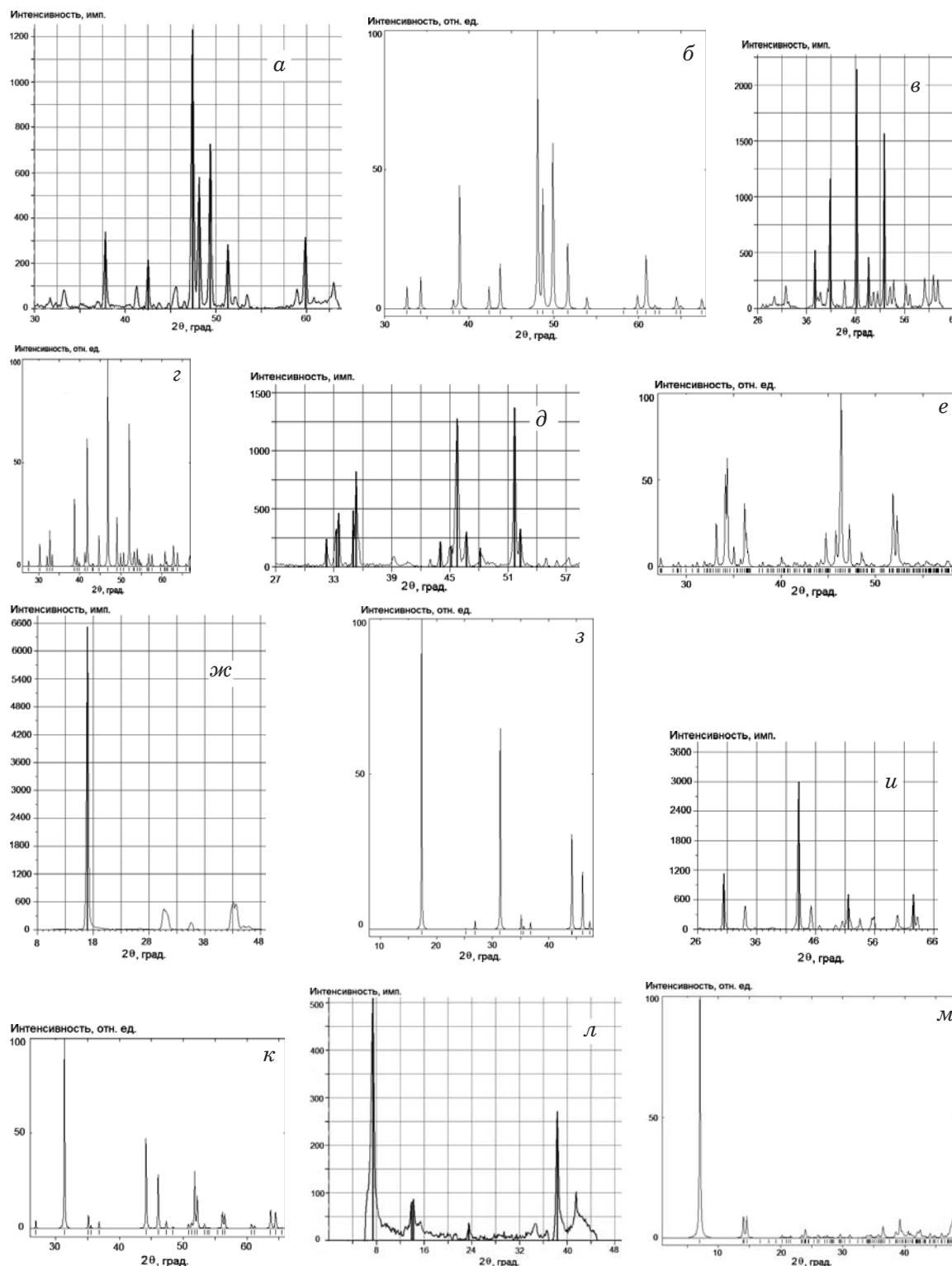


Рис. 2. Экспериментальный и теоретический рентгенодифракционные спектры ГА (а, б), β-ТКФ (в, г), α-ТКФ (д, е), ДКФД (ж – к) и ОКФ (л, м) соответственно

Fig. 2. Experimental and theoretical x-ray diffraction patterns of HA (a, b), β-TCP (c, d), α-TCP (e, f), DCPD (g – j), and OCP (k, l), respectively

На рентгенодифракционных спектрах образцов α-ТКФ отсутствовали характерные пики. Оказалось, что на поверхности порошков α-ТКФ образуется пленка, через которую не проходит длинноволновое излучение хрома. Наличие по-

глощенной воды (образцы сильно адсорбируют воду из окружающей среды) подтвердили данные ИК-спектроскопии и полученный после нагрева (70° С) необходимый рентгенодифракционный спектр. Кроме того, для α-ТКФ наблюдается

Таблица 2. Угловые положения и относительные интенсивности наиболее сильных дифракционных пиков исследуемых образцов**Table 2.** Angular positions and relative intensities of the strongest diffraction peaks

Образец	Экспериментальные данные		Теоретическое угловое положение пика, град	Отклонение в угловом положении пика, град.
	Угловое положение пика, град.	Относительная интенсивность, %		
ГА	37,87	28	38,85	+0,98
	42,57	17	42,33	–0,24
	47,47	100	48,06	+0,59
	48,20	47	48,67	+0,47
	49,44	59	49,86	+0,42
	51,38	23	51,62	+0,24
	59,91	26	60,87	+0,96
β-ТКФ	37,81	24	38,69	+0,88
	40,89	54	41,83	+0,94
	46,29	100	46,82	+0,53
	48,76	21	49,05	+0,31
	51,94	73	52,06	+0,12
α-ТКФ	32,31	18	33,16	+0,85
	33,32	24	34,11	+0,79
	33,56	34	34,30	+0,74
	35,10	35	36,17	+1,07
	35,40	60	36,34	+0,94
	44,12	16	44,73	+0,61
	45,22	13	45,79	+0,57
	45,86	93	46,35	+0,49
	46,79	22	47,21	+0,42
	48,21	12	48,51	+0,30
	51,78	100	51,85	+0,07
	52,36	24	52,26	–0,10
	32,31	18	33,16	+0,85
ДКФД	17,06	100	17,35	+0,29
	30,51	38	31,36	+0,85
	43,17	100	44,16	+0,99
	51,57	24	51,76	+0,19
	62,63	24	63,67	+1,04
ОКФ	7,47	100	7,04	–0,43
	13,93	16	14,02	+0,09
	14,26	17	14,58	+0,32
	23,59	7	24,00	+0,41
	34,42	53	39,19	+0,77

большое отклонение в интенсивностях дифракционных пиков и в их угловых положениях относительно теоретических значений.

В случае ДКФД для регистрации интенсивных пиков провели две съемки. Выявили существенное отличие в интенсивностях зарегистрированных дифракционных пиков и теоретических [24]. Пластинчатая форма кристаллов брусита приводит к тому, что на спектрах проявляется ярко выраженная предпочтительная ориентация

кристаллитов, которая трудно устранима. Отклонения угловых положений дифракционных пиков весьма значительны.

На рентгенодифракционном спектре ОКФ присутствует практически единственный интенсивный пик, находящийся в области малых (8°) углов. Пики, расположенные в области 40° , характеризуются значительным несоответствием с теоретическим спектром. Отклонения угловых положений дифракционных пиков также велики.

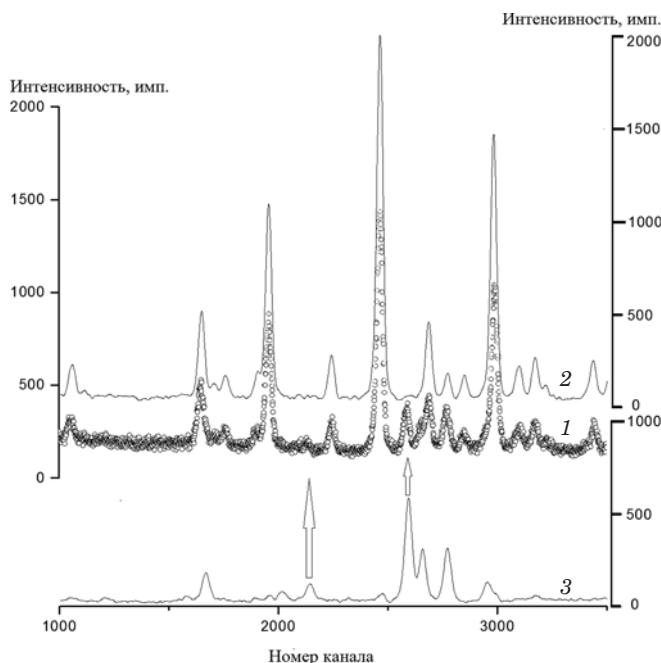


Рис. 3. Рентгенодифракционные спектры β -ТКФ (2), ГА (3) и их смеси (1)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of β -TCP (2), HA (3), and their mixture (1)

Для идентификации химических соединений допустимое отклонение от стандартных значений должно составлять 0,2 – 0,5°. Поэтому при рентгенофазовом анализе использовали не стандартный подход, включающий получение межплоскостных расстояний (или угловых положений дифракционных пиков) и относительных интенсивностей зарегистрированных дифракционных пиков с последующим сравнением со стандартами базы данных, а метод наложения рентгенодифракционных спектров. В этом случае калибровка прибора необязательна. Рентгенодифракционные спектры могут быть сопоставлены в координатах канал – интенсивность.

Для реализации метода наложения необходимо иметь рентгенодифракционные спектры чистых образцов и возможных примесных фаз, зарегистрированные при одних и тех же экспериментальных условиях (углы установки рентгеновской трубки и детектора, напряжение и ток на трубке и др.). Поскольку в нашем случае количество исследуемых образцов и примесных фаз невелико, набор угловых положений трубки и детектора, при которых регистрируются максимальные дифракционные пики, также ограничен.

На рис. 3 приведены спектры β -ТКФ, ГА и их смеси, на рис. 4 — спектры β -ТКФ с примесью бета-пирофосфата кальция, β -ТКФ без примеси и бета-пирофосфата кальция. Стрелками показаны дифракционные пики ГА и бета-пирофосфата

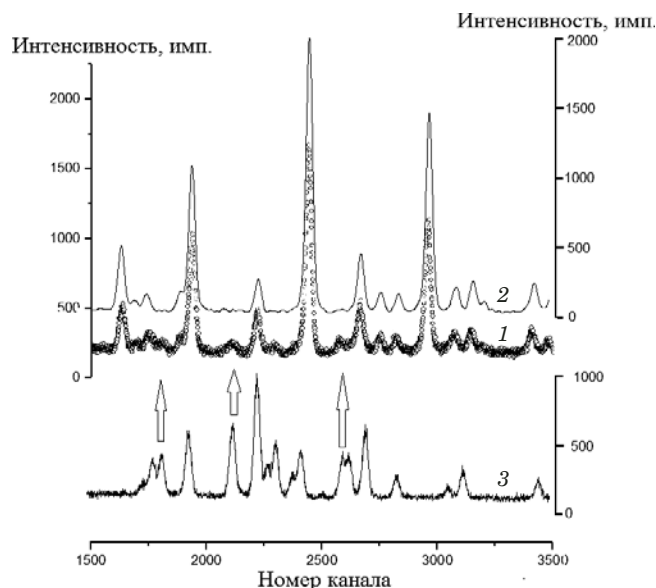


Рис. 4. Рентгенодифракционные спектры β -ТКФ с примесью бета-пирофосфата кальция (1), β -ТКФ без примесей (2) и бета-пирофосфата кальция (3)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of β -TCP with admixture of calcium beta-pyrophosphate (1), β -TCP without admixtures (2), calcium beta-pyrophosphate (3)

кальция соответственно, которые присутствуют на смесевых спектрах и не совпадают с пиками β -ТКФ.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при фазовом контроле перспективных фосфатов кальция с использованием рентгеновского дифрактометра с изогнутым позиционно-чувствительным детектором наиболее эффективен метод графического наложения экспериментальных рентгенодифракционных спектров и спектров эталонных образцов и возможных примесных фаз. Его использование позволяет оперативно контролировать эффективность синтеза соединения и наличие в нем примесных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pramanick A., Omar S., Nino J., Jones J. Lattice parameter determination using a curved position-sensitive detector in reflection geometry and application to $\text{Sm}_x/2\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics / J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. P. 490 – 495.
2. Batchelder M., Cressey G. Rapid, accurate phase quantification of clay-bearing samples using a position-sensitive X-ray detector / Clays and Clay Minerals. 1998. Vol. 46. N 2. P. 183 – 194
3. Париков И. В., Сидохин А. Ф., Сидохин Е. Ф., Сиротинкин В. П. Рентгеновский дифрактометр с координатным детектором / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 7. С. 32 – 35.
4. Гоганов Д. А., Казанский Б. В., Клименская Д. А., Ключкова И. Б., Лебедев А. Г., Лепик И. П., Проничев В. А., Протасов Ю. В., Серебряков А. С. Позиционно-чувствительные детекторы мягкого рентгеновского излучения и их применение / Приборы и техника эксперимента. 2015. № 1. С. 109 – 116.

5. **Faber J., Fawcett T.** The powder diffraction file: present and future / *Acta Cryst.* 2002. Vol. B58. P. 325 – 332.
6. **Васильев Е. К., Нахмансон М. С.** Качественный рентгенофазовый анализ. — Новосибирск: Наука, 1986. — 200 с.
7. **Kraus W., Nolze G.** POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301 – 303.
8. **Hsu L.-Y., Nordman C. E.** Structures of two forms of sodium acetate, $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ / *Acta Cryst.* 1983. Vol. C39. P. 690 – 694.
9. **Fert A.** Structure de quelques oxydes de terres rares / *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie.* 1962. Vol. 85. N 3. P. 267 – 270.
10. **Баринов С. М., Комлев В. С.** Биокерамика на основе фосфатов кальция. — М.: Наука, 2014. — 204 с.
11. **Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A.** Crystal structure analysis of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction / *Journal of solid state chemistry.* 2003. Vol. 175. P. 272 – 277.
12. **Dickens B., Brown W. E., Kruger G. J., Stewart L. M.** $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, tetracalcium diphosphate monooxide. Crystal structure and relationships to $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1973. Vol. B29. P. 2056 – 2056.
13. **Fiquet G., Richet P., Montagnac G.** High-temperature thermal expansion of lime, periclase. Corundum and spinel / *Phys. Chem. Minerals.* 1999. Vol. 27. P. 103 – 111.
14. **Chessin H., Hamilton W. C.** Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite / *Acta Cryst.* 1965. Vol. 18. P. 689 – 693.
15. **Mathew M., Schroeder L. W., Dickens B., Brown W. E.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1977. Vol. B33. P. 1325 – 1333.
16. **Boudin S., Grandin A., Borel M. M., Leclaire A., Raveau B.** Redetermination of the $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ structure / *Acta Cryst.* 1993. Vol. C49. P. 2062 – 2064.
17. **Calvo C.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / *Inorganic Chemistry.* 1968. Vol. 7. N 7. P. 1345 – 1351.
18. **Dickens B., Bowen J. S., Brown W. E.** A refinement of the crystal structure of CaHPO_4 (Synthetic Monetite) / *Acta Cryst.* 1971. Vol. B28. P. 797 – 806.
19. **Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P.** Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 1406 – 1414.
20. **Curry N. A., Jones D. W.** Crystal Structure of Brushite, Calcium Hydrogen Orthophosphate: A Neutron-diffraction Investigation / *J. Chem. Soc. (A).* 1971. P. 3725 – 3729.
21. **Mathew M., Brown W. E., Schroeder L. W.** Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1988. Vol. 18. N 3. P. 235 – 250.
22. **Dorozhkin S.** Calcium orthophosphates / *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 1061 – 1095.
23. **Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders / *Biomaterials.* 2002. Vol. 23. P. 1065 – 1072.
24. **Сиротинкин В. П., Федотов А. Ю., Шамрай В. Ф., Баринов С. М., Комлев В. С.** Применение метода Ритвельда при фазовом анализе продуктов синтеза дикальцийфосфата для костных цементов / *Материаловедение.* 2014. № 11. С. 47 – 50.
3. **Parilov I. V., Sidokhin A. F., Sidokhin E. F., Sirotinkin V. P.** X-ray diffractometer with coordinate detector / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 7. P. 32 – 35 [in Russian].
4. **Goganov D. A., Kazanskyi B. V., Klimenskaya D. A., Klochkova I. B., Lebedev A. G., Lepik I. P., Pronichev V. A., Protasov Yu. V., Serebryakov A. S.** Position-sensitive detectors for soft x-ray and their applications / *Prib. Tekhn. Eksper.* 2015. N 1. P. 109 – 116 [in Russian].
5. **Faber J., Fawcett T.** The powder diffraction file: present and future / *Acta Cryst.* 2002. Vol. B58. P. 325 – 332.
6. **Vasiliev E. K., Nakhmanson M. S.** Qualitative x-ray diffraction phase analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1986. — 200 p. [in Russian].
7. **Kraus W., Nolze G.** POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301 – 303.
8. **Hsu L.-Y., Nordman C. E.** Structures of two forms of sodium acetate, $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ / *Acta Cryst.* 1983. Vol. C39. P. 690 – 694.
9. **Fert A.** Structure de quelques oxydes de terres rares / *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie.* 1962. Vol. 85. N 3. P. 267 – 270.
10. **Barinov S. M., Komlev V. S.** Bioceramics based on calcium phosphates. — Moscow: Nauka, 2014. — 204 p. [in Russian].
11. **Yashima M., Sakai A., Kamiyama T., Hoshikawa A.** Crystal structure analysis of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction / *Journal of solid state chemistry.* 2003. Vol. 175. P. 272 – 277.
12. **Dickens B., Brown W. E., Kruger G. J., Stewart L. M.** $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, tetracalcium diphosphate monooxide. Crystal structure and relationships to $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1973. Vol. B29. P. 2056 – 2056.
13. **Fiquet G., Richet P., Montagnac G.** High-temperature thermal expansion of lime, periclase. Corundum and spinel / *Phys. Chem. Minerals.* 1999. Vol. 27. P. 103 – 111.
14. **Chessin H., Hamilton W. C.** Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite / *Acta Cryst.* 1965. Vol. 18. P. 689 – 693.
15. **Mathew M., Schroeder L. W., Dickens B., Brown W. E.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / *Acta Cryst.* 1977. Vol. B33. P. 1325 – 1333.
16. **Boudin S., Grandin A., Borel M. M., Leclaire A., Raveau B.** Redetermination of the $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ structure / *Acta Cryst.* 1993. Vol. C49. P. 2062 – 2064.
17. **Calvo C.** The crystal structure of $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / *Inorganic Chemistry.* 1968. Vol. 7. N 7. P. 1345 – 1351.
18. **Dickens B., Bowen J. S., Brown W. E.** A refinement of the crystal structure of CaHPO_4 (Synthetic Monetite) / *Acta Cryst.* 1971. Vol. B28. P. 797 – 806.
19. **Wilson R. M., Elliott J. C., Dowker S. E. P.** Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / *Am. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 1406 – 1414.
20. **Curry N. A., Jones D. W.** Crystal Structure of Brushite, Calcium Hydrogen Orthophosphate: A Neutron-diffraction Investigation / *J. Chem. Soc. (A).* 1971. P. 3725 – 3729.
21. **Mathew M., Brown W. E., Schroeder L. W.** Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 1988. Vol. 18. N 3. P. 235 – 250.
22. **Dorozhkin S.** Calcium orthophosphates / *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 1061 – 1095.
23. **Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders / *Biomaterials.* 2002. Vol. 23. P. 1065 – 1072.
24. **Sirotinkin V. P., Fedotov A. Yu., Shamray V. F., Barinov S. M., Komlev V. S.** Application of the Rietveld method for phase analysis of the synthesis products of dicalcium phosphate for bone cements / *Materialovedenie.* 2014. N 11. P. 47 – 50 [in Russian].

REFERENCES

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

К 50-летию Института физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН

To the 50th Anniversary of the V. P. Larionov Institute of Physical- Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39>

НАДЕЖНОСТЬ И РЕСУРС ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© Валерий Валерьевич Лепов

*Статья поступила 10 марта 2020 г. Поступила после доработки 10 марта 2020 г.
Принята к публикации 22 марта 2020 г.*

THE RELIABILITY AND LIFETIME OF ENGINEERING SYSTEMS IN EXTREME OPERATION CONDITIONS

© Valeriy V. Lepov

Received March 10, 2020. Revised March 10, 2020. Accepted March 22, 2020.

ИФТПС СО РАН организован на базе группы хладостойкости Якутского филиала Сибирского отделения Постановлением Академии наук СССР от 14 мая 1970 г. в соответствии с решением Госкомитета Совмина СССР по науке и технике по представлению Сибирского отделения АН СССР (постановление Президиума Сибирского отделения АН СССР от 18.11.1969 г.).

В разные периоды Институт возглавляли известные деятели науки — профессор, доктор технических наук Н. С. Иванов, академик РАН Н. В. Черский, член-корреспондент РАН Ю. С. Уржумцев, академик РАН В. П. Ларионов, профессор, доктор технических наук О. И. Слепцов, член-корреспондент РАН М. П. Лебедев, доктор технических наук Е. Г. Старостин.

Постановлением Президиума РАН от 9 июня 2009 г. Институту физико-технических проблем Севера СО РАН присвоено имя академика В. П. Ларионова.

ИФТПС СО РАН в 2019 г. вступил в новую фазу своего развития — вошел в Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». Основная деятельность Института по-прежнему направлена на выполнение фундаментальных научных исследований и прикладных разработок в области физикохимии, технологии и механики материалов, физико-техниче-

ских проблем энергетики и тепломассопереноса, а также гидрометеорологии.

В настоящее время особое внимание уделено созданию технологий получения и исследованию поведения перспективных материалов для Севера, повышению прочности, хладостойкости и безопасности конструкций, эксплуатирующихся в условиях Арктики и Субарктики, теоретическим и экспериментальным исследованиям процессов тепломассопереноса при взаимодействии природных систем и технических объектов в экстремальных климатических условиях, надежности энергетических систем, включая интеллектуальные сети, разработке геоинформационных технологий для решения задач природно-техногенной безопасности Республики Саха (Якутия).

В структуру Института входят девять научных отделов и Центр коллективного пользования «Станция низкотемпературных натурных испытаний». В *отделе сварки и металлургии* разрабатывают теоретические основы и проводят научную апробацию технологий создания новых поколений хладостойких и высокопрочных материалов и неразъемных соединений для работы в условиях Севера. В *отделе физикохимии материалов и технологий* создают конструктивно-технологические основы и совершенствуют методы и средства технической диагностики, обеспечивающие надежность, эксплуатационную

прочность и ресурс сварных соединений линейных сооружений при низких климатических температурах. В *отделе моделирования процессов разрушения* проводят теоретическое, экспериментальное и численное моделирование процессов накопления повреждений и разрушения материалов, элементов конструкций и узлов машин, эксплуатируемых в экстремальных условиях Арктики и Субарктики, разрабатывают основы теории низкотемпературного вязкохрупкого перехода, технологии получения материалов, находящихся в субмикроструктурном состоянии. *Отдел материаловедения* проводит фундаментальные и прикладные исследования в области разработки свойств конструкционных и функциональных материалов, включая порошковые и композиционные, а также использования высокоэффективных технологий повышения их эксплуатационных свойств. В *отделе механики и безопасности конструкций* разрабатывают методы оценки хладостойкости, надежности и безопасности больших механических систем путем исследования физической природы и закономерностей процессов деформирования и разрушения с учетом деградации основных свойств и структурно-фазовых состояний металла при длительной эксплуатации в условиях Севера.

Отдел проблем энергетики занимается разработкой методических подходов и инструментов для исследования взаимосвязей в процессах развития энергетики, экономики и социальной сферы Республики Саха (Якутия), проводит комплексные исследования взаимодействия объектов топливно-энергетического комплекса с окружающей средой в экстремальных природно-климатических условиях Севера. В *отделе электроэнергетики* проводят комплексные исследования повышения эксплуатационной надежности, живучести и безопасности систем электро- и теплоснабжения Севера, разрабатывают принципы и средства обеспечения эксплуатационной надежности, управляемости и живучести основной электрической сети северного направления.

Отдел тепломассообменных процессов выполняет теоретические и экспериментальные исследования процессов тепло- и массопереноса с фазовыми переходами поровой воды, формирования напряженно-деформированного состояния материалов при взаимодействии природных систем и технических объектов.

В *отделе геоинформатики* развивают научно-методические основы оценки и прогнозирования состояния природной среды и технических систем для снижения риска и последствий чрезвычайных ситуаций на основе комплексного использования геоинформационных технологий.

Центр коллективного пользования «Станция низкотемпературных натурных испытаний» пре-

доставляет возможность использования оборудования и приборов для проведения научно-исследовательских работ на высоком техническом уровне, проводит централизованное обслуживание и техническую поддержку приборов и оборудования, а также создает и оснащает комплексные полигоны для проведения натурных испытаний узлов, деталей техники, элементов конструкций, различных материалов и новых технологий в условиях естественных температур Крайнего Севера, разрабатывает и апробирует методы испытаний элементов конструкций и материалов при естественных низких температурах.

ИФТПС СО РАН имеет тесные связи с научными и производственными организациями, расположенными в дальневосточном регионе и по всей России, в первую очередь с Институтом систем энергетики им. Л. А. Мелентьева СО РАН, Институтом физики прочности и материаловедения СО РАН, Институтом теплофизики СО РАН, Специальным научно-технологическим бюро «Наука» Института вычислительных технологий СО РАН, Институтом теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Научно-инженерным центром «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, Физико-техническим институтом им. А. Ф. Иоффе РАН, Институтом энергетических исследований РАН, Региональным научно-техническим советом «Сварка, родственные процессы и технологии», АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнёва — ведущим предприятием России по созданию космических аппаратов, СВФУ им. М. К. Аммосова и др. Поддерживаются международные связи с Институтом технической теплофизики НАН Украины, Энергетическим институтом Монгольского государственного университета Науки и Технологии, Китайско-Российским центром Зоны высоких и новых технологий (г. Яньтай), Строительно-проектной компанией «Beijing Hao Hangro Architecnical Design» корпорации «Global space construction» (г. Пекин), Администрацией г. Цзя Китайской Народной Республики, Харбинским технологическим институтом, Минским государственным технологическим университетом (Республика Беларусь) и др.

За время своего существования Институт прошел славный путь в науке, а внедрение научных достижений в производство в условиях экстремальных климатических температур дало мощный толчок развитию промышленности и инфраструктуры всего северного региона. В частности, значительные научные достижения в физическом материаловедении и прочности материалов с учетом термокинетических и термодинамических процессов вязкохрупкого пере-

хода конструкционных материалов при флуктуации температуры среды, фундаментальные результаты в области физического материаловедения, металлургии и кинетики сварочных процессов послужили основой для широкого класса технологических решений, направленных на обеспечение безопасности и ресурса машин и конструкций, предназначенных для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. Все это позволило вести строительство первого в мире газопровода в условиях многолетней мерзлоты.

Из достижений института в период СССР следует отметить следующие: в 1969 г. открыто «Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи» (чл.-корр. СО АН СССР Н. В. Черский, академики АН СССР А. А. Трофимук, СО АН СССР В. Г. Васильев, академики Ф. А. Требин, Ю. Ф. Макогон); в 1971 г. за «Атлас Антарктики» Государственную премию СССР получил д-р геогр. наук П. А. Шумский; в 1987 г. открыто «Свойство сейсмотектонических процессов преобразовывать органическое вещество осадочных горных пород» (академики А. А. Трофимук, Н. В. Черский, доктора техн. наук В. П. Царев, Т. И. Сороко); в 1984 г. за работу «Исследование природы холодных трещин и разработку технологий сварки низколегированных сталей при низких температурах» Премию Ленинского комсомола получил проф., д-р техн. наук О. И. Слепцов; в 1986 г. за работу «Разработка и внедрение прогрессивных сварочных процессов и высокоэффективных конструкционных сварочных материалов, позволяющих изготавливать в тяжелом сварочном машиностроении крупногабаритные сварные конструкции» Премию Совета Министров СССР по науке и технике получил академик В. П. Ларионов).

В российский период государственные награды вручались сотрудникам института совместно с учеными из других организаций. В 2004 г. за работу «Разработка сталей нового поколения с использованием природно-легированных руд Халиловского месторождения для ответственных металлоконструкций» Премия Правительства РФ присуждена академику РАН В. П. Ларионову (посмертно), в 2008 г. за работу «Разработка научных основ создания, внедрения и повышения ресурса высокопрочных коррозионно-стойких хладостойких и криогенных сталей для конструкций ответственного назначения» Премия Правительства РФ вручена профессору О. И. Слепцову.

За последние годы многие сотрудники ИФТПС СО РАН получили государственные награды, госпремии РС(Я) в области науки и техники, почетные грамоты Министерства науки и высшего образования РФ, Российской академии

наук, Президента и Главы РС(Я), других министерств и ведомств. В 2019 г. проф., д-р техн. наук Н. А. Петров награжден Премией РАН им. Г. М. Кржижановского.

В последние годы в ИФТПС СО РАН получены фундаментальные результаты в области механики разрушения, технологий упрочнения конструкционных сталей, модификации хладостойких сталей тугоплавкими и редкоземельными добавками, наномодификации композиционных материалов. Показано, что в условиях низких климатических температур на процесс накопления поврежденности в металлах значительное влияние оказывает снижение пластичности материала, измеряемое величиной ударной вязкости. Таким образом, напряженно-деформированное состояние элементов металлоконструкций становится значительно более жестким вследствие низких климатических температур эксплуатации, когда в применяемых сталях с ОЦК-структурой происходит вязкохрупкий переход. Предложен метод оценки ресурса металлоконструкций, основанный на определении ударной вязкости и климатических данных о средней температуре эксплуатации по месяцам.

Разработана модель оценки влияния низких температур и водорода на процесс накопления повреждений, учитывающая активационный характер хрупкого разрушения. Расчет показал сильную зависимость темпа накопления повреждений от уровня напряжений, содержания водорода и температуры. Особенно опасным представляется сочетание низких температур и высокого содержания водорода в металле, что характерно для сварных соединений конструкций, эксплуатируемых в условиях Арктики и Субарктики. Проведен анализ аварийности на энергетических объектах Якутии в период с 2013 по 2017 г. и за 2018 год. Выявлено, что наибольшее количество аварий связано с повреждением или отказом турбин, вспомогательного тепломеханического оборудования и генераторов. Проводятся работы по оценке и снижению риска аварий и катастроф сложных технических систем, эксплуатирующихся в экстремальных условиях Севера.

Проведена оценка климатической стойкости новой композиционной арматуры, изготовленной из базальтовых пород Республики Саха (Якутия) и экспонированной в течение 2,5 лет в экстремально холодном (г. Якутск) и умеренно теплом морском климатах (г. Геленджик). Получены новые данные о закономерностях и механизмах влияния климатических факторов на структурирование эпоксидной матрицы, обоснован рост прочности арматуры на 4 – 12 % после экспонирования на холоде за счет более активного доотверждения и повышения адгезионной прочности интерфейса волокно – матрица. Результаты ис-

пользованы для обоснования перспектив использования материалов на основе базальта в разных климатических условиях.

В рамках научно-исследовательских работ разработана и апробирована методика оценки технического состояния и остаточного ресурса магистрального газопровода неразрушающим методом измерения скорости звука, изучено явление коррозионного растрескивания под напряжением, впервые выявленное на магистральном газопроводе Республики Саха (Якутия) при исследовании причин разрушения объекта после эксплуатации более 50 лет.

В рамках хозяйственных работ проводится постоянный мониторинг планово-высотного положения нефтепровода ВСТО и газопровода «Сила Сибири», разработаны алгоритмы и модели оценки напряжений в деформированной трубе по точечным измерениям положения подземного трубопровода при морозном пучении грунта на пойменном участке трассы. Проведено математическое моделирование размыва берегов и морозного пучения грунта, разработан математический алгоритм для численного восстановления теплового потока на поверхности мерзлого грунта при формировании наледи, разработана и апробирована методика решения граничных обратных задач для обработки данных мониторингового наблюдения труднодоступных участков магистрального трубопровода, эксплуатирующегося в условиях криолитозоны.

ИФТПС СО РАН совместно с другими институтами ФИЦ ЯНЦ СО РАН принимает участие в создании федерального научно-образовательного центра «Север — территория устойчивого развития», а также в работах третьего этапа Программы комплексных научных исследований Республики Саха (Якутия).

В октябре 2019 г. институт провел первую Международную конференцию «Целостность и ресурс в экстремальных условиях» (ILEE-2019), труды которой изданы в специальном выпуске журнала Европейского общества структурной целостности (ESIS) «Procedia Structural Integrity», индексируемого в международных базах данных Scopus и Web of Sciences. В июле 2020 г. в Якутске планируется проведение IX Евразийского Симпозиума по проблемам прочности и ресурса машин и конструкций в условиях холодного климата (EURASTRENCOLD), посвященного 50-летию ИФТПС СО РАН. В рамках Симпозиума пройдет Международная конференция «Сварка в России – 2020».

Результаты некоторых текущих исследований института в области механики материалов и промышленного материаловедения представлены в данном номере журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», с которым ИФТПС СО РАН сотрудничает на протяжении уже нескольких десятилетий.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-40-47>

ФРАКТОДИАГНОСТИКА ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ, РАЗРУШИВШИХСЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА СЕВЕРЕ

© Софья Петровна Яковлева*, Сусанна Николаевна Махарова

Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1; *e-mail: spyakovleva@yandex.ru

*Статья поступила 4 февраля 2020 г. Поступила после доработки 12 марта 2020 г.
Принята к публикации 26 марта 2020 г.*

Фрактодиагностика аварийных разрушений позволяет получить данные, имеющие экспертную значимость, а также необходимые для разработки рекомендации по предотвращению аварий, повышения надежности и работоспособности изделий машиностроения и металлоконструкций в различных условиях эксплуатации. Цель работы — выявление методами фрактодиагностики причин преждевременного разрушения технических объектов, эксплуатирующихся в природно-климатических условиях Севера и являющихся источниками повышенной техногенной опасности — автомобильного газового баллона и ветроэнергетической установки. Методами металлографии и фрактографии с использованием основных положений металловедения, физики металлов, физики прочности и разрушения установлена локализация начальных трещин, выявлены микромеханизмы их образования и последующего развития, описана общая картина разрушения. Показано, что основные физико-механические причины разрушения баллона связаны с огрублением и неоднородностью распределения интерметаллидной фазы в материале металлической оболочки (лейнера) и с повышенной шероховатостью ее внутренней поверхности, что создало на ней систему микроконцентраторов напряжений. Причиной обрушения ветрогенератора послужили непровары в сварных соединениях опорной конструкции, на которых зародились начальные трещины. Основным механизмом разрушения в обоих случаях — развивающаяся во времени усталость металла, инициированная технологическими микро- и макродефектами. Стадия окончательного разрушения баллона носила динамический характер и включала образование в лейнере системы вязких трещин, их слияние и последующую фрагментацию лейнера. В башне ветрогенератора достижение критической длины усталостной трещины обусловило наступление предельного состояния конструкции и ее последующее хрупкое разрушение. Приведенные примеры разрушений относятся к постепенным отказам, так как обусловлены не внешними причинами, а проявлением заложенных технологических дефектов. Результаты работы могут быть использованы для повышения работоспособности исследованных объектов, обеспечения безопасности их эксплуатации и разработки компенсирующих мероприятий.

Ключевые слова: газотопливный баллон; ветроэнергетическая установка; эксплуатационное разрушение; фрактография; технологические дефекты; усталостные трещины.

FRACTOGRAPHIC DIAGNOSTICS OF TECHNICAL OBJECTS FRACTURED WHEN OPERATING IN THE NORTH

© Sofia P. Yakovleva*, Susanna N. Makharova

V. P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Oktyabrskaya 1, Yakutsk, 677980 Russia; *e-mail: spyakovleva@yandex.ru

Received February 4, 2020. Revised March 12, 2020. Accepted March 26, 2020.

Fractographic diagnostics of accidental damage provides data of expert importance which can be used in developing recommendations regarding of accident prevention, improving the reliability and performance of mechanical engineering products and structures in various operating conditions. The goal of the study is fractographic diagnostics of the nature and causes of premature destruction of technical devices and facilities operating in climatic conditions of the North and being the sources of increased technogenic danger, i.e., an automobile gas cylinder and a wind power plant. Using the basic principles of metal science, metal physics, strength and fracture mechanics, the localization of initial cracks we revealed the micromechanisms of crack formation, localization and development and restored the general picture of the fracture. It is shown that the main physical and mechanical causes of the gas cylinder damage are associated with the coarsening and inhomogeneity of the intermetallic phase distribution in the material of the inner metal shell ("liner") and with the increased roughness of the internal surface which formed a sys-

tem of stress microconcentrators. The reason for the collapse of a wind generator was lack of penetration in welded joints of the support structure being the place of origin of the initial cracks. The main fracture mechanism in both cases is time-evolving process of the metal fatigue initiated by technological micro-and macro-defects. The stage of the final destruction of a gas cylinder exhibited a dynamic character realized through the formation of a system of viscous cracks in the liner with their subsequent merging and fragmentation of the liner. The attained critical level of the fatigue crack development caused the onset of the ultimate state of the structure of a wind generator tower resulted in subsequent brittle fracture. The described destructions relate to gradual failures as they are caused by inherent technological defects rather than by external impacts. The results of the study can be used to improve the performance of the considered objects, ensure their operational safety and promote developing of compensating measures.

Keywords: gas fuel cylinders; wind power plant; operational failure; fractography; technological defects; fatigue cracks.

Введение

Несмотря на успехи проектирования, изготовления, диагностирования различных технических объектов, достаточно часто возникают их отказы, аварии и катастрофические разрушения. Для установления причин разрушения деталей машин и металлоконструкций применяют методы фрактодиагностики, включающие в себя комплекс исследований с использованием фрактографии, металлографии, рентгеноструктурного анализа, механических испытаний при учете общих закономерностей процессов деформации и разрушения металла на различных масштабных уровнях [1 – 4]. Изломы представляют собой результат нарушения сплошности материала, выявляют наиболее слабые места объекта, содержат информацию о природе, особенностях и причинах разрушения. Исследование причин, вызвавших повреждения и отказы деталей техники и металлоконструкций, позволяет не только выявить очаги, природу, последовательность процессов разрушения, но и создать научную основу для повышения проектных характеристик, совершенствования технологий изготовления и нормативных требований, обеспечения своевременной диагностики и определения остаточного ресурса. Так, присутствие в сварных металлоконструкциях технологических дефектов сварки с достаточно малыми радиусами (но превышающими радиус вершины концентратора, эквивалентного усталостной трещине) требует коррекции расчетов на прочность, так как существующие критерии механики разрушения справедливы для дефектов типа трещин. Поэтому для сварных металлоконструкций наряду с критериями распространения уже имеющихся трещин разрабатывают критерии их образования в элементарных объемах металла около технологических дефектов, в связи с чем необходимо изучение инициации микротрещин возле них.

Таким образом, исследование причин и развития процессов разрушения с учетом структуры материала, свойств и условий эксплуатации является актуальной задачей. Помимо экспертной значимости, получаемые данные важны для по-

вышения надежности и работоспособности изделий машиностроения в различных условиях эксплуатации, в том числе характерных для северных регионов [2, 5, 6].

Цель работы — выявление методами фрактодиагностики природы и причин преждевременного разрушения эксплуатирувавшихся в природно-климатических условиях Севера технических объектов повышенной опасности — автомобильного газового баллона и башни ветроэнергетической установки.

Объекты и методы исследования

В последнее время во многих странах приняты программы замещения моторных топлив компримированным природным газом как экономически эффективным и экологически безопасным видом топлива [7, 8]. Вместе с тем газотопливные баллоны (ГТБ) являются источником техногенной опасности с такими поражающими факторами, как тепловое излучение, открытое пламя, а также ударная воздушная волна и фрагменты металла при взрывном характере разгерметизации. В этой связи рассмотрим аварийное фрагментационное разрушение газотопливного баллона марки БА 100.20.327/1660, произошедшее в летнее время в гаражном боксе вскоре после заправки. Нарботка баллона составила менее четырех лет при расчетном сроке службы до 15 лет.

Другой объект исследования — ветроэнергетическая установка. Арктика и Крайний Север относятся к регионам, богатым ветровыми ресурсами, в связи с чем прогнозируется значительная роль ветроэнергетики на этих территориях. В рамках экспериментальной эксплуатации в арктическом поселке Тикси был смонтирован ветрогенератор ВЭУ-250 (уже имевший многолетнюю наработку). Приблизительно через восемь лет при температуре воздуха не ниже $-17,8^{\circ}\text{C}$ и скорости ветра 11 – 29 м/с произошло разрушение сварной опорной конструкции (башни) ветрогенератора, повлекшее его падение; общее время «жизни» технического устройства составило около 23 лет.



Рис. 1. Общий вид фрагментов разрушившегося лейнера: а, б — фрагменты нижней части; в — верхняя часть со стороны вентиля с сохранившейся композитной оболочкой

Fig. 1. General view of the damaged liner fragments: а, б — fragments of the lower part; в — upper part on the valve side of with preserved composite shell

На первой стадии исследований проводили визуальное обследование имеющихся фрагментов аварийных объектов в соответствии с общими стандартными рекомендациями. Цель визуального обследования — выявление особенностей макростроения изломов, общей картины разрушения конструкции, повреждений на внутренней и наружной поверхностях, определение участков вырезки образцов для дальнейшего изучения и проведения механических испытаний.

Для определения химического состава металла объектов использовали спектрометр Foundry-master UVR. Металлографические и фрактографические исследования проводили на оптических микроскопах Neofot-32, Axio Observer D1m, стереомикроскопах Альтами PCO745-T, Stemi 2000C, электронных растровых микроскопах JEOL JSM-6480LV, HITACHI-TM 3030. Микро-распределение химических элементов в структурных составляющих металла исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа при сканировании шлифа с помощью прибора JEOL JSM-6480LV (луч диаметром ~2 мкм, K α -излучение). Испытания на растяжение выполняли при комнатной температуре на испытательной машине Zwick/Roell Z600. Микротвердость измеряли микротвердомером ПМТ-3, твердости по Бринеллю — твердомером Heckert. Уровень шероховатости определяли профилометром SJ-201.

Основные результаты и обсуждение

Разрушение баллона для автомобильного топливного газа. Конструктивно композитные ГТБ состоят из внутренней металлической оболочки (лейнера) и наружной стеклоэпоксидной оболочки. Силую стеклоэпоксидную оболочку получают последовательной намоткой нитей стеклоровинга, сформированных в ленту и пропитанных полимерным связующим. В соответствии с теорией двухслойных осесимметричных оболочек внутренняя металлическая и наружная стеклопластиковая оболочки газового баллона должны воспринимать нагрузку как единое целое, а в аварийных случаях — разрушаться одновременно, полностью реализуя совместную прочность. Исследованный баллон разорвало с отрывом днища лейнера со стороны заглушки, разделением днища на несколько частей и отделением наружной композитной оболочки (рис. 1).

Фрагменты лейнера сильно деформированы, при этом существенного утонения стенок не выявлено. На внутренней поверхности лейнера заметных коррозионных дефектов типа язвин и раковин не обнаружено. Наличие прочно прилегающей стеклопластиковой оболочки, как правило, исключает фрагментирование баллонов. В связи с этим фрагментационный тип разрыва баллона в исследуемом случае свидетельствует о потере прочности силовой оболочки и ее сцепления с металлической на момент окончательного разрушения.

Механические свойства металла лейнера удовлетворяют заявленным в ТУ требованиям на деформируемый алюминиевый сплав АД 33, из которого он выполнен (образцы для испытаний на растяжение вырезали из зоны недеформированной обечайки). Предел текучести составил 281 МПа, предел прочности — 304 МПа, относительное удлинение — 14 %; по ТУ значения этих параметров должны быть не менее 266 МПа, 286 МПа, 12 % соответственно. Твердость металла недеформированных участков — 860 МПа; твердость разрушившегося днища оказалась пониженной — 838 МПа при заявленном в ТУ значении 864 МПа (необходимо отметить, что испытуемый металл претерпел определенные изменения структуры и свойств в процессе разрушения).

Макрофрактографические особенности излома позволили определить, что разрушение баллона началось от его внутренней поверхности со стороны заглушки (рис. 2, а). В зоне 1 хорошо заметна блестящая поверхность очаговой усталостной трещины (рис. 2, в). В зоне 2 очаговая трещина представляет собой узкую и также усталостно-притертую площадку (рис. 2, б). Важной особенностью внутренней поверхности фрагментов лейнера являются множественные меридио-

нальные трещины различных длины (до 19 мм) и степени раскрытия (до 0,47 мм), наиболее многочисленные вблизи резьбы горловины (рис. 2, *з*). Максимальная глубина их проникновения в металл ~1,1 мм.

Алюминиевые лайнеры композитных баллонов высокого давления из термически упрочняемых алюминиевых сплавов на основе системы Al – Mg – Si (авиалей) после изготовления (заковки) подвергали термической обработке (закалке и искусственному старению) в целях обеспечения требуемого уровня прочности [9 – 11]. В ходе нагрева под закалку происходит растворение упрочняющих избыточных фаз. При закалке эти фазы не успевают выделиться, в результате фиксируется пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в алюминии. При старении закаленного сплава в зависимости от температуры и продолжительности процесса в пересыщенном твердом растворе образуются участки, обогащенные легирующими элементами (зоны Гинье – Престона), и дисперсные продукты распада — частицы промежуточных метастабильных и стабильных фаз. Упрочнение сплава происходит благодаря образованию пересыщенного раствора при закалке и главным образом — при старении на стадиях образования зон Гинье – Престона и дисперсионного твердения (в авиалах основная упрочняющая фаза — выделения дисперсных частиц Mg_2Si).

Сплав, из которого выполнен аварийный баллон, имел неоднородную структуру с укрупненными частицами упрочняющей интерметаллидной фазы (рис. 3, *а, б*, рис. 4). В разрушившемся днище эти недостатки структуры наиболее выражены (рис. 3, *б*). Укрупнение частиц привело к уменьшению их количества, увеличило расстояния между ними и способствовало снижению твердости. Хрупкость частиц интерметаллидов

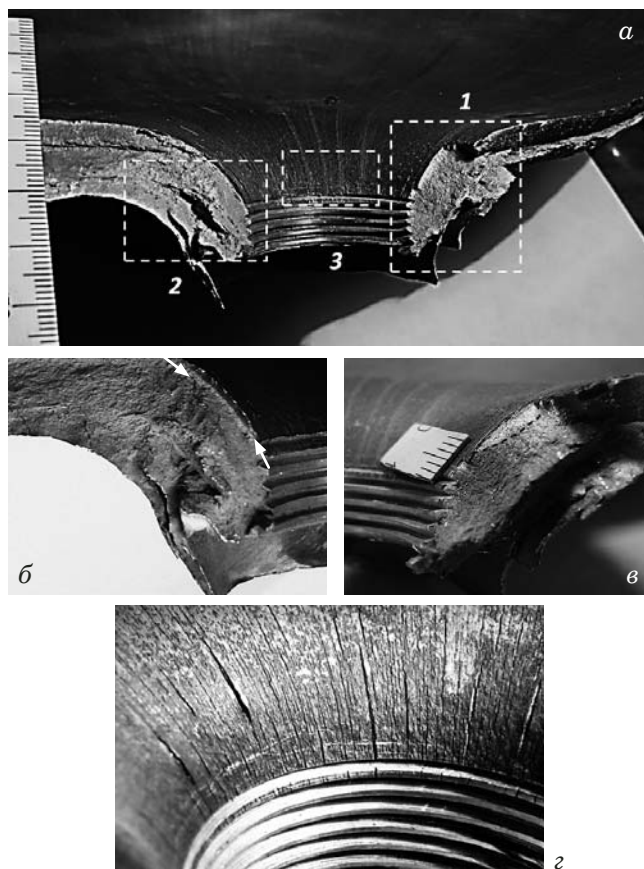


Рис. 2. Общий вид разрушившейся горловины (*а*) и увеличенные изображения участков излома 2 (*б*), 1 (*в*) и 3 (*г*); светлая полоса между стрелками (*б*) и светлая площадка, ограниченная пунктиром (*в*), — поверхности очаговых усталостных трещин

Fig. 2. General view of the damaged filler neck (*a*) and enlarged images of fracture zones 2 (*b*), 1 (*c*), and 3 (*d*); light strip between arrows (*b*) and light area marked by a dotted line (*c*) — surfaces of focal fatigue cracks

ухудшила сопротивление материала зарождению и распространению разрушения [12].

Усталостные трещины зародились на меридиональных трещинах внутренней поверхности

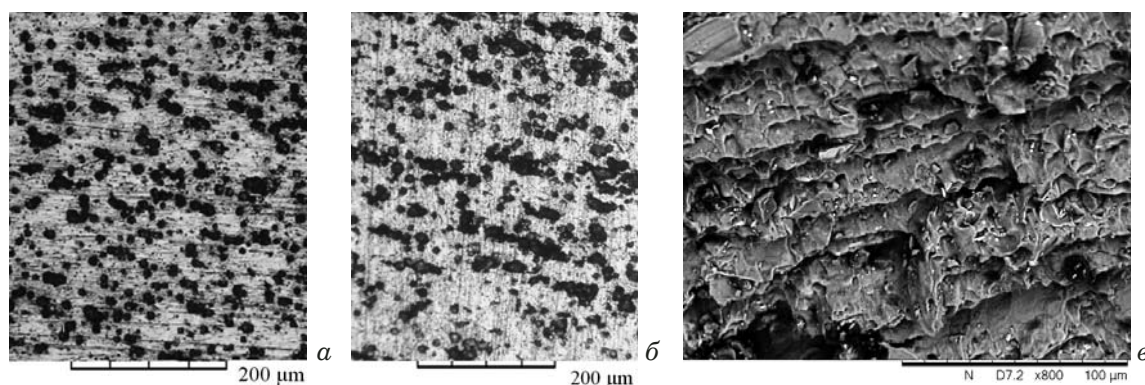


Рис. 3. Микроструктура металла разрушившегося ГТБ в неповрежденной цилиндрической части (*а*), в зоне днища (*б*) и микростроение очаговых усталостных трещин в зоне 1 на рис. 2, *а* (*в*)

Fig. 3. The microstructure of the metal of the gas cylinder in the undamaged cylindrical part (*a*), in the zone of bottom (*b*) and microstructure of focal fatigue cracks in zone 1 on Fig. 2, *a* (*c*)

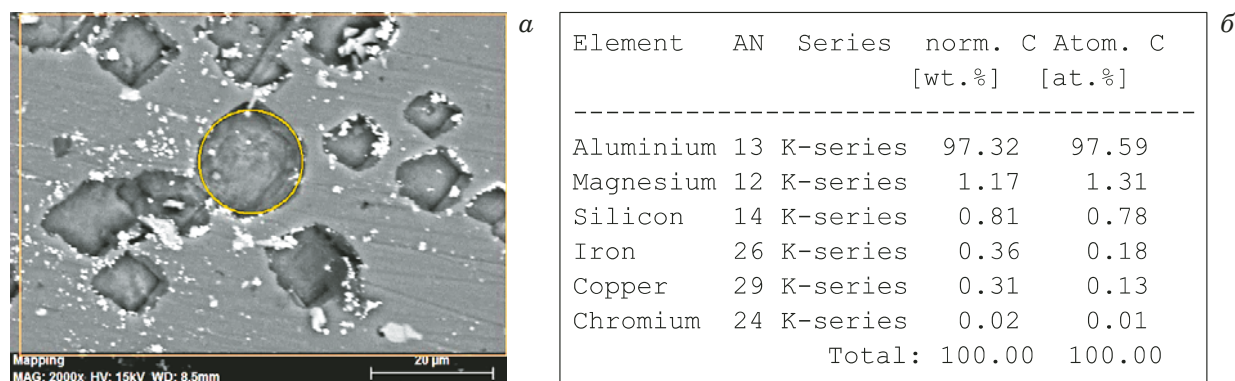


Рис. 4. Увеличенные изображения интерметаллидных частиц в материале дна разрушившегося ГТБ (а) и локальное содержание химических элементов в области, ограниченной окружностью, (б)

Fig. 4. Magnified images of the intermetallide particles from the bottom of the damaged gas cylinder (a) and local content of chemical elements in the circled area (b)

днища. Поверхность очаговых усталостных трещин имела характерное каскадное строение и содержала множество интерметаллидных частиц (рис. 3, в).

По результатам проведенных исследований основной физико-механической причиной разрушения лайнера баллона задолго до выработки расчетного ресурса является неудовлетворительная структура материала. Выделение упрочняющей фазы в виде конгломератов укрупненных хрупких частиц интерметаллидов, неравномерное их распределение со слабовыраженной строчечностью снизили значение твердости. Пониженная твердость материала обусловила повышенную шероховатость внутренней поверхности лайнера при закатке горловины, что создало на ней систему микроконцентраторов напряжений. В зоне горловины нижнего днища, на микроконцентраторах напряжений, под действием эксплуатационных нагрузок возникли первичные трещины в металле, уже ослабленном относительно крупными выделениями хрупких интерметаллидных фаз. В условиях малоциклового эксплуатационного нагружения на них были инициированы очаговые усталостные трещины. Поскольку усталость — процесс, развивающийся во времени, то разрушение баллона не явилось одномоментным, а имело две основных стадии. На первой происходили процессы зарождения и распространения усталостных трещин до момента, пока одна из них с опережающим развитием не достигла критической величины. Это перевело процесс в стадию окончательного разрушения, носившего динамический характер и реализовавшегося путем образования в лайнере системы вязких трещин, их слияния и последующей фрагментации лайнера. Момент начала лавинного разрушения баллона зависел от следующих факторов: способности металлического лайнера к пластической деформации без потери ее устойчивого характера, а также скорости деструкции и

нарастания неустойчивости внешней композитной оболочки, сдерживающей расширение лайнера, что обуславливало накопление упругой энергии во всей системе.

Уровень прочностных и пластических свойств металла лайнера, а также сдерживающее влияние стеклопластиковой внешней оболочки обеспечили достаточно длительный промежуток времени от появления усталостной трещины до развития критических местных деформаций в лайнере. Эти деформации передавались на наружную оболочку, обуславливая ее прогрессирующую деструкцию [13]. После потери функциональных свойств силовой оболочки металлический лайнер принял на себя всю нагрузку, начался этап его деформирования с неконтролируемой скоростью и последующей фрагментацией с высвобождением большого запаса накопленной упругой энергии. Очевидно также, что с наибольшей вероятностью баллон достигал критического состояния после дозаправки газом.

Обрушение башни ветрогенератора. Башня производства Германии выполнена из стальных листов в виде конической трубчатой конструкции, состоящей из трех секций (рис. 5). Ее основные габаритные размеры: высота 30 м; верхний и нижний диаметры — 1,2 и 2,5 м. Толщина стенки у основания средней секции 16 мм; здесь же имеется доступ в башню извне через люк, в зоне которого приварены ребра жесткости для усиления конструкции. Микроструктура металла средней секции ферритно-перлитная со средним размером зерна ~18 мкм (ближайший отечественный аналог этого металла — сталь 10). По результатам механических испытаний металл по прочности и ударной вязкости в целом соответствует требованиям, предъявляемым к стали 10: предел текучести — 264 МПа; предел прочности — 419 МПа; относительное удлинение — 34 %; ударная вязкость $KCU^{-40} = 150$ Дж/см². Согласно стандарту предел текучести стали 10

Рис. 5. Вид башни ветрогенератора с указанием места разрыва (отмечено пунктиром)

Fig. 5. Location of the break of a wind turbine tower (marked with a dotted line)



должен превышать 216 МПа, предел прочности — находиться в диапазоне 295 – 420 МПа, относительное удлинение — составлять не менее 32 %, $KCU^{-40} = 157 - 179$ Дж/см².

Вызвавший обрушение ветрогенератора излом проходил на расстоянии 5 – 10 мм от фланцевого соединения нижней и средней секций башни (см. рис. 5). Макрофрактографические особенности излома позволили определить, что начальное разрушение сформировалось у торцевой оконечности ребра жесткости люка (рис. 6, а). Проведена оценка качества выполнения сварного шва усиления (рис. 6, б). Двусторонний тавровый шов выполнен без скоса кромок. Конструктивный зазор неравномерен как по длине, так и в поперечном сечении. Согласно ГОСТ 16098–70 в двустороннем тавровом сварном соединении пластин толщиной 16 – 18 мм зазор не должен превышать 3 мм. Вблизи места зарождения очаговой трещины ширина раскрытия конструктивного непровара (зазора) между свариваемыми элементами достигает 4 мм, т.е. его величина выходит за пределы значений, допускаемых стандартом. Кроме того, по требованиям ГОСТ 16098–80 катет двустороннего таврового соединения для пластин толщиной 16 – 18 мм должен составлять не более 7 мм. Значения катетов левого сварного шва — 11 – 12 мм, что тоже не соответствует требованиям норматива. Считается, что внутренние трещины, как правило, начинаются от зазора между основным и привариваемым элементами, что подтверждает рис. 6, б — в корне сварных швов выявлены трещины, распространяющиеся от конструктивного непровара. В местах приварки усиления также были обнаружены наружные трещины, что дополнительно доказывает определяющее влияние ребра жесткости как концентратора напряжений, на котором было инициировано разрушение.

Поверхность очаговой трещины представляет собой узкую протяженную площадку размерами $1,5 \times 16$ мм² с несколько заглаженной поверхностью со слабым металлическим блеском, ориентированную перпендикулярно действию максимальных напряжений (рис. 6, в). Металличе-

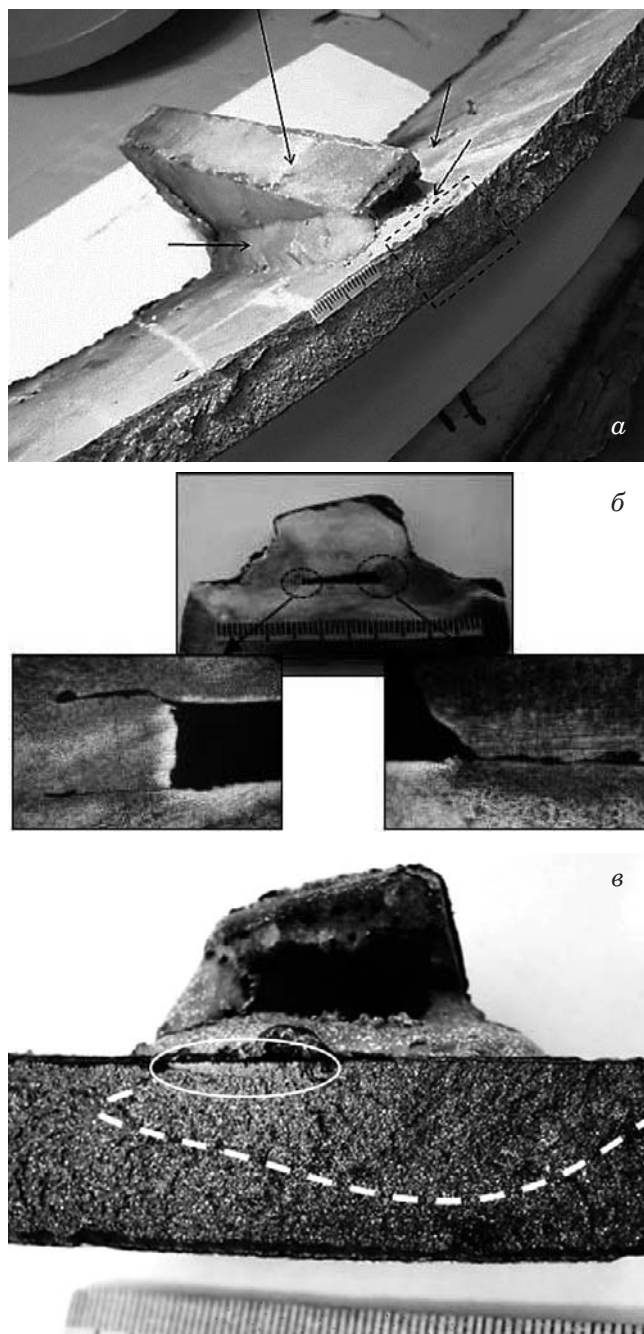


Рис. 6. Участок с начальной зоной разрушения башни: а — поверхность излома с очаговой трещиной (выделена штриховым прямоугольником) у торца ребра жесткости (показано длинной стрелкой), приваренного к стенке башни (места сварки указаны короткими стрелками); б — развитие трещин от корня сварных соединений ребра жесткости и башни (поперечный шлиф ребра жесткости); в — очаговая трещина (в овале) и участок подрастания начальной трещины (ограничен пунктиром)

Fig. 6. The area with the initial zone of the tower destruction: а — fracture surface with a focal crack (indicated by a dashed rectangle) at the end of the strengthening rib (shown by a long arrow), welded to the wall of the tower (the sites of welding are indicated by short arrows); б — development of cracks from the root of welded joints of the strengthening rib and tower (transverse section of the strengthening rib); в — focal crack (in the oval) and the area of growth of the initial crack (circled by a dotted line)

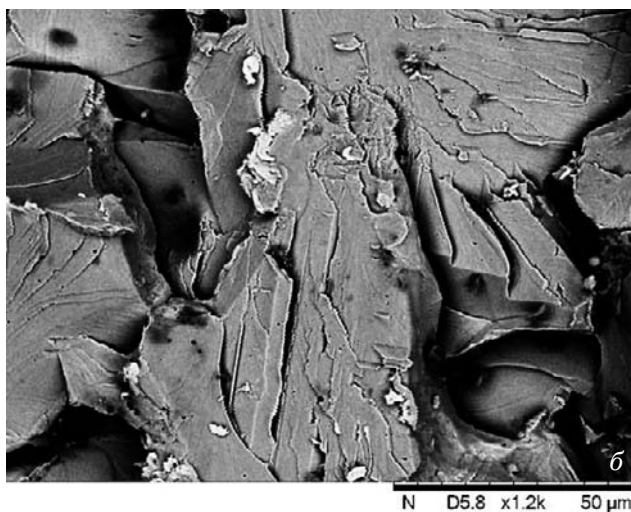
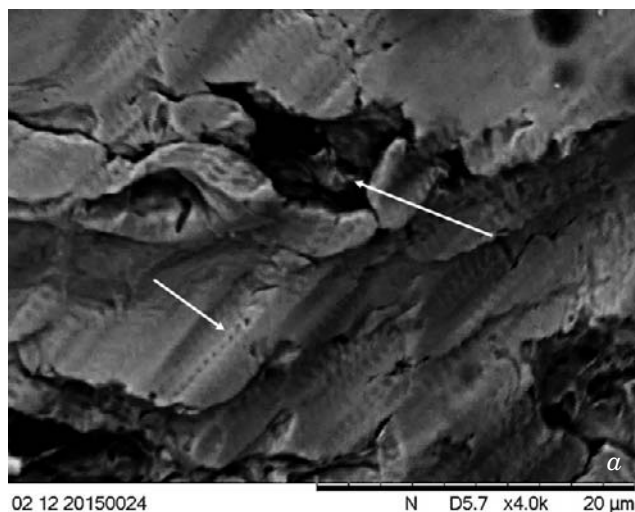


Рис. 7. Микростроение поверхности начального разрушения (см. рис. 6, в): *a* — очаговая трещина (короткая стрелка указывает на траковые следы, длинная — на вторичные трещины); *b* — зона перехода очаговой трещины к ускоренному развитию

Fig. 7. The microstructure of the initial fracture surface (see Fig. 6c): *a* — focal crack (short arrow indicates track-shaped marks, long arrow indicates secondary cracks); *b* — microstructure of the transient zone wherein the focal cracks rush to accelerated development

ский блеск и вторичные трещины обусловлены притиранием берегов и высоким уровнем нагрузок. При изучении ее микростроения для выявления природы очагового разрушения обнаружили признаки, свойственные трещинам малоциклового усталости [14], такие как «траковые» вмятины (рис. 7, *a*). В пользу малоциклового характера усталостного разрушения свидетельствуют микрофрактографические детали зоны дальнейшего продвижения очаговой трещины (выделена как область подрастания начальной трещины на рис. 6, в). Как и свойственно зонам ускоренного развития трещин малоциклового усталости [12, 14], в строении этой области обнаружены элементы микрорельефа, характерные для разрушения при статическом нагружении. В данном случае это фасетки хрупкого разрушения в виде лепесткообразных сколов с различной пространственной ориентацией (рис. 7, *b*).

Действительно, опорные системы ветротурбинных установок подвергаются циклическому аэродинамическому и механическому нагружениям, в том числе вибрационному, испытывают воздействие значительных крутящих и изгибающих статических и динамических сил, часто имеющих импульсный характер (при порывах ветра). Характер дальнейшего развития процесса разрушения башни ветрогенератора, происшедшего с периодическими остановками и с переменной скоростью, также был обусловлен спецификой приложения нагрузок: сложными условиями и непостоянным характером нагружения. Возникающие напряжения являлись достаточно высокими для окончательного разрушения, но длительность их приложения была непродолжи-

тельна. Кроме того, торможению трещин способствовал хороший уровень пластичности металла. В связи с действием этих факторов магистральные трещины продвигались скачками; долом наступил тогда, когда уровень и время приложения нагрузки оказались достаточны для окончательного разделения оставшегося живого сечения конструкции.

Таким образом, разрушение башни ветроустановки было инициировано в сварных соединениях ребра жесткости, которые ограничили упругую податливость стенки и создали зону локализации напряжений, усугубленную неблагоприятной геометрией профиля таврового сварного шва. Формирование и развитие начальной трещины у торца ребра жесткости произошло по механизму малоциклового усталости, что указывает на периодическое возникновение состояний перегрузки, обусловленных как концентрацией напряжений, так и сложными температурно-силовыми условиями эксплуатации. Основная физико-механическая причина обрушения ветрогенератора — потеря несущей способности башни при достижении критической длины усталостной трещиной в результате длительного действия эксплуатационных нагрузок, что обусловило наступление предельного состояния конструкции с ее последующим хрупким разрушением.

Заключение

Показано, что отказы технических изделий, их элементов и деталей обусловлены в основном двумя факторами — неправильными методами эксплуатации и погрешностями технологических процессов изготовления. Исследованные случаи

аварийных разрушений были инициированы технологическими микро- и макродефектами. Основные причины катастрофического разрушения автомобильного газового баллона связаны с огрублением и неоднородностью распределения интерметаллидной фазы в алюминиевом сплаве, из которого изготовлен лейнер. В результате технологическая операция закатки сопровождалась повышением шероховатости внутренней поверхности лейнера, что создало на ней систему микроконцентраторов напряжений, обусловивших появление начальных меридиональных трещин, трещин усталости и преждевременное фрагментационное разрушение. Обрушение ветрогенератора началось от непроваров, являющихся одними из наиболее опасных и распространенных технологических дефектов сварки, стимулирующих зарождение трещин. Ввиду неизбежности сварочных дефектов основной и очевидный вывод относится к важности проведения тщательной технической инспекции сварных швов (в том числе кажущихся второстепенными) как на стадии изготовления, так и при эксплуатации конструкций. Выявление природы начальных трещин позволяет обоснованно подойти к определению ресурса башен ветрогенераторов по критерию зарождения трещины при малоцикловых нагрузках.

Приведенные примеры разрушений относятся к постепенным отказам, так как обусловлены проявлением заложенных технологических дефектов. Рассмотренные случаи аварий подтверждают, что основой обеспечения надежности и безопасности различных объектов машиностроения является, прежде всего, организация технологического и технического контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботвина Л. Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности. — М.: Наука, 2008. — 334 с.
2. Гордеева Т. А., Жегина И. П. Анализ изломов при оценке надежности материалов. — М.: Машиностроение, 1978. — 200 с.
3. McEvily A. Metal Failures: Mechanisms, Analysis, Prevention. — New-York: John Wiley & Sons, 2002. — 336 p.
4. McCullough R. R., Jordona J. B., Allison P. G., et al. Fatigue crack nucleation and small crack growth in an extruded 6061 aluminum alloy / *International Journal of Fatigue*. 2019. Vol. 119. P. 52 – 61.
5. Махутов Н. А., Матвиенко Ю. Г. Моделирование и критерии разрушения в современных проблемах прочности, живучести и безопасности машин / *Проблемы машиностроения и надежности машин*. 2014. № 3. С. 80 – 89.
6. Лыглаев А. В., Большаков А. М. Хладостойкость (метод инженерной оценки). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. — 195 с.
7. Чикишев Е. М. Экономические и экологические аспекты эксплуатации транспортных средств на компримированном природном газе и бензине в условиях низких температур воздуха / *Автотранспортное предприятие*. 2010. № 1. С. 43 – 45.
8. Khan M. I., Yasmin T., Shakoор A. International experience with compressed natural gas (CNG) as environmental friendly fuel / *Energy Systems*. 2015. N 6(4). P. 507 – 531. DOI: 10.1007/s12667-015-0152-x.
9. Ozturk F., Sisman A., Toros S., Kilic S., Picu R. C. Influence of aging treatment on mechanical properties of 6061 aluminum alloy / *Materials and Design*. 2010. N 31. P. 972 – 975.
10. Marioara M., Nordmark H., Andersen S. J., Holmestad R. Post-b phases and their influence on microstructure ad hardness in 6xxx Al – Mg – Si alloys / *J. Mater Sci*. 2006. N 41. P. 471 – 478.
11. Demir H., Gunduz S. The effects of aging on machinability of 6061 aluminum alloy / *Mater Des*. 2009. N 30. P. 1480 – 1483.
12. Murakami Y. Metal fatigue: effects of small defects and non-metallic inclusions. — Oxford: Elsevier, 2002. — 369 p.
13. Bunsell A. R., Barbier F., Thionnet A., Zejli H., Besançon B. Damage Accumulation and Lifetime Prediction of Carbon Fiber Composite Pressure Vessels / *Proc. of the ASME Conf. on Pressure Vessels & Piping Division*. Vol. 6. Parts A and B. — Washington, USA, 2010. P. 303 – 310. DOI: 10.1115/PVP2010-25978.
14. РД 50-672-88. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Классификация видов изломов металлов. Государственный комитет СССР по стандартам. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 22 с.

REFERENCES

1. Botvina L. R. Destruction: Kinetics, Mechanisms, Common Pattern. — Moscow: Nauka, 2008. — 334 p. [in Russian].
2. Gordeeva T. A., Zhagina I. P. Analysis of damages in estimating the materials reliability. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1978. — 200 p. [in Russian].
3. McEvily A. Metal Failures: Mechanisms, Analysis, Prevention. — New-York: John Wiley & Sons, 2002. — 336 p.
4. McCullough R. R., Jordona J. B., Allison P. G., et al. Fatigue crack nucleation and small crack growth in an extruded 6061 aluminum alloy / *International Journal of Fatigue*. 2019. Vol. 119. P. 52 – 61.
5. Makhutov N. A., Matvienko Yu. G. Modeling and fracture criteria in current problems of strength, survivability and machine safety / *Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin*. 2014. N 3. P. 80 – 89 [in Russian].
6. Lyglayev A. V., Bolshakov A. M. Cold resistance (engineering assessment method). — Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2011. — 195 p. [in Russian].
7. Chikishev E. M. Economic and environmental aspects of the operation of compressed natural gas and gasoline vehicles at low air temperatures / *Avtotransp. Predpr*. 2010. N 1. P. 43 – 45 [in Russian].
8. Khan M. I., Yasmin T., Shakoор A. International experience with compressed natural gas (CNG) as environmental friendly fuel / *Energy Systems*. 2015. N 6(4). P. 507 – 531. DOI: 10.1007/s12667-015-0152-x.
9. Ozturk F., Sisman A., Toros S., Kilic S., Picu R. C. Influence of aging treatment on mechanical properties of 6061 aluminum alloy / *Materials and Design*. 2010. N 31. P. 972 – 975.
10. Marioara M., Nordmark H., Andersen S. J., Holmestad R. Post-b phases and their influence on microstructure ad hardness in 6xxx Al – Mg – Si alloys / *J. Mater Sci*. 2006. N 41. P. 471 – 478.
11. Demir H., Gunduz S. The effects of aging on machinability of 6061 aluminum alloy / *Mater Des*. 2009. N 30. P. 1480 – 1483.
12. Murakami Y. Metal fatigue: effects of small defects and non-metallic inclusions. — Oxford: Elsevier, 2002. — 369 p.
13. Bunsell A. R., Barbier F., Thionnet A., Zejli H., Besançon B. Damage Accumulation and Lifetime Prediction of Carbon Fiber Composite Pressure Vessels / *Proc. of the ASME Conf. on Pressure Vessels & Piping Division*. Vol. 6. Parts A and B. — Washington, USA, 2010. P. 303 – 310. DOI: 10.1115/PVP2010-25978.
14. RD 50-672-88. Methodical instructions. Calculations and strength tests. Classification of metal fracture types. USSR State Committee for Standards. — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 22 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-48-54>

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛА ГАЗОПРОВОДА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

© **Николай Иннокентьевич Голиков^{1,2*}, Михаил Михайлович
Сидоров^{1,2}, Игорь Иннокентьевич Санников^{1,2},
Андрей Константинович Родионов³**

¹ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» обособленное подразделение Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1, *e-mail: n.i.golikov@mail.ru

² Центр коллективного пользования Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН, Россия, 677980, г. Якутск, ул. Петровского, д. 2, e-mail: i.i.sannikov@mail.ru

³ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН, Россия, 677980, г. Якутск, ул. Петровского, д. 2.

*Статья поступила 17 марта 2020 г. Поступила после доработки 27 марта 2020 г.
Принята к публикации 16 апреля 2020 г.*

В целях обеспечения безопасности длительной эксплуатации трубопроводов в климатических условиях Севера проведена оценка остаточной прочности и технического состояния материала трубы магистрального газопровода диаметром 530 мм из стали 14ХГС. Механические свойства определяли с использованием стандартных методик разрушающих испытаний в лабораторных условиях. Фактические значения трещиностойкости и запаса прочности трубы находили путем натурных испытаний внутренним давлением до разрушения. Такие испытания проводили на стенде, включающем объект исследований и компьютерно-измерительный комплекс, который показывает реакцию объекта на нагрузку. Испытания проводили на фрагменте трубы, который вырезали из линейной части магистрального газопровода и заваривали сферическими заглушками. На наружную поверхность стенки трубы вдоль ее оси наносили надрез, глубину которого рассчитывали таким образом, чтобы разрушающая нагрузка на лигаментное сечение в месте надреза соответствовала рабочему давлению газопровода. Результаты исследований не показали существенных изменений механических свойств металла трубы магистрального газопровода, не получившего видимых коррозионных и деформационных повреждений при длительной его эксплуатации в условиях Севера. Испытания на ударный изгиб не выявили охрупчивания металла труб. Натурные испытания трубы с искусственно нанесенным трещиноподобным концентратором позволили рассчитать значение критического коэффициента интенсивности напряжений, по которому можно оценить остаточную прочность трубы с продольной трещиной. Значение силового критерия механики разрушения свидетельствует о сохранении достаточно высокой вязкости листового металла труб. Подобные испытания применяемых в магистральных газопроводах труб (различных типоразмеров, из разных марок сталей) будут продолжены с учетом диапазонов температур и деградации материала после длительной эксплуатации.

Ключевые слова: магистральный газопровод; натурные испытания; разрушение; механические свойства; критический коэффициент интенсивности напряжений.

STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE GAS PIPELINE METAL AFTER LONG-TERM OPERATION IN CONDITIONS OF THE NORTH

© **Nikolay I. Golikov^{1,2*}, Mikhail M. Sidorov^{1,2},
Igor I. Sannikov^{1,2}, Andrey K. Rodionov³**

¹ V. P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Federal Research Center Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Oktyabr'skaya ul. 1, Yakutsk, 677980, Russia; *e-mail: n.i.golikov@mail.ru

² Shared core facilities of the Federal Research Center of the Yakutsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Petrovskogo ul. 2, Yakutsk, 677980, Russia; e-mail: i.i.sannikov@mail.ru

³ Institute of Oil and Gas Problems, the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Federal Research Center 'Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Petrovskogo ul. 2, Yakutsk, 677980, Russia.

Received March 17, 2020. Revised March 27, 2020. Accepted April 16, 2020.

The residual strength and technical condition of the material of 530- mm steel pipe (14KhGS) of main gas pipeline are estimated to ensure the safety of long-term operation of pipelines in climatic conditions of the North. The mechanical properties are determined using standard methods of mechanical testing in laboratory conditions. A full-scale pressure test up to failure is used to determine the actual values of the fracture toughness and safety factor of the pipe. Full-scale tests were carried out on a test bench, a computer-measuring complex which displayed the reaction of the object to the load. A pipe fragment was cut from the linear part of the main gas pipeline and welded with spherical plugs. The outer surface of the pipe was notched along the pipe axis. The depth of the notch was calculated such that the breaking load on the ligament section at the notch site corresponded to the working pressure of the gas pipeline. No significant changes in the mechanical properties of the pipe metal were revealed in the absence of visible corrosion and deformation damage during long-term operation of the pipe in the North. Impact tests did not reveal embrittlement of the metal of the tested pipes. Full-scale tests of a pipe with an artificially applied defect made it possible to calculate the value of the critical stress intensity factor, which allowed us to estimate the residual strength of a pipe with a longitudinal crack. The value of the strength criterion of the fracture mechanics indicates the preservation of a sufficiently high viscosity of sheet metal pipes. Similar tests of the pipes (of other size and made of other materials) operating in the main gas pipelines should be continued taking into account temperature ranges and material degradation after long-term operation.

Keywords: main gas pipeline; full-scale tests; failure; mechanical properties; critical stress intensity factor.

Введение

В настоящее время проблема продления срока службы и безопасной эксплуатации потенциально опасных производственных объектов — одна из важнейших научно-технических задач. Магистральные газопроводы, предназначенные для транспортировки природного газа из районов добычи к пункту потребления, являются объектами повышенного риска, на которых велика вероятность возникновения техногенных аварий, вызванных в том числе и недостаточной эксплуатационной прочностью металла. Разрушения магистральных газопроводов могут привести к большим экономическим потерям, нарушить экологическое равновесие целого региона, вызвать катастрофические последствия для окружающей среды, нарушить жизнеобеспечение населенных пунктов.

В первую очередь это связано с тем, что большинство магистральных газопроводов России на данный момент находится в эксплуатации более 33 лет [1]. В частности, магистральные газопроводы Республики Саха (Якутия) эксплуатируют в зоне распространения вечномёрзлых грунтов с 1970 г., т.е. срок эксплуатации первой нитки газопровода составляет около 50 лет. Большая часть линейных магистральных систем республики расположена в сложных инженерно-геологических условиях — на заболоченных и обводненных территориях, оползневых участках и площадях. На металл труб воздействуют экстремально-климатические факторы, что формирует особые условия эксплуатации газопровода [2 – 5].

Научные исследования [6 – 9], посвященные изучению деградации структуры и изменению механических свойств сталей длительно эксплуа-

тирующихся магистральных газопроводов, показывают, что металл труб в течение длительной эксплуатации не претерпевает особых структурных изменений. Установлено [1], что продолжительность эксплуатации не оказывает заметного влияния на основные механические свойства труб. Основной причиной разрушения подземных газопроводов является коррозия металла труб из-за нарушения защитных свойств изоляционного покрытия. Эти данные подтверждены результатами исследования структуры [6 – 8], а также тем, что механические свойства материала за довольно длительный период эксплуатации труб в составе магистральных газопроводов, находящихся в длительной эксплуатации, соответствуют требуемым нормативным характеристикам [9].

В то же время в некоторых работах [10 – 12] показано, что при длительной эксплуатации магистральных трубопроводов (более 20 лет) в металлах труб происходят процессы, характерные для деформационного старения. Деградация свойств металла связана с перераспределением углерода, азота и других элементов, эволюцией дислокационной субструктуры, распадом цемента, образованием микротрещин. Это может привести к повышению температуры вязкохрупкого перехода, развитию усталостных процессов, приводящих к снижению критического размера допустимых дефектов, возрастанию опасности коррозионного растрескивания под напряжением.

Анализ возникновения аварий на магистральных системах Якутии позволяет сделать вывод, что вероятность отказов, обусловленных деградационными процессами в металле труб при их длительной эксплуатации, возрастает [13, 14]. Причиной разрушения трубопроводов, как пра-

вило, становятся дефекты типа трещин, а также недостаточное сопротивление материала их распространению при воздействии заданных эксплуатационных факторов (температуры, среды, скорости нагружения, характера и длительности действия нагрузки и т.д.). Поэтому помимо изучения влияния длительной эксплуатации на механические свойства металла газопровода, возникает необходимость определения величины сопротивления материала распространению в нем трещины (его трещиностойкости) и учета значений этой характеристики при оценке остаточной прочности материала в конструкции при заданных условиях ее эксплуатации.

Исследование изменения механических свойств трубных сталей в процессе длительной эксплуатации имеет большое значение для понимания процессов разрушения, а определение фактических значений параметров трещиностойкости и запасов прочности реальных металлоконструкций невозможно без проведения натурных испытаний [15, 16]. Прикладная задача таких исследований состоит в оценке остаточной прочности и технического состояния материала труб, а также выработке прогнозов, касающихся перспектив дальнейшей безопасной эксплуатации действующих газопроводов.

Цель работы — исследование механических свойств металла газопровода из стали 14ХГС после длительной эксплуатации в экстремальных условиях Севера.

Методы исследования

Исследовали фрагменты трех труб (из ферритно-перлитной стали 14ХГС) диаметром 530 мм и толщиной стенки 8 мм, вырезанные из участка магистрального газопровода после длительной эксплуатации (в течение 50 лет) с рабочим давлением 3,5 – 5,5 МПа. При визуальной оценке металла труб наличие коррозионных и деформационных повреждений не было обнаружено. Трубы имели сертификаты качества (1963 г.), в которых приведены данные о марке стали, пределах прочности и текучести по результатам заводских испытаний.

Испытания образцов на статическое растяжение проводили по ГОСТ 10006–80 и ГОСТ 1497–84 посредством нагружения на электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z600, испытания на ударный изгиб — по ГОСТ 9454–78 на инструментированном маятниковом копре Amsler RKP 450. Надрезы образцов (V-образные) наносили специальными ножами (протяжками) на моторизованном станке Black Charpy. Температуру испытания в диапазоне от –60 до +20 °С обеспечивали охлаждением образцов в климатической камере Lauda RP 890. Зна-

чение ударной вязкости находили усреднением результатов испытаний трех образцов.

Химический состав металла труб определяли в соответствии с ГОСТ 18895–97 на оптико-эмиссионном анализаторе Foundry-Master.

Натурные гидравлические испытания проводили в специальном бетонном бункере. На рис. 1 приведена схема испытательного стенда нагружения фрагмента трубы внутренним давлением.

Испытательный стенд представляет собой систему для проведения натурных испытаний трубы и компьютерно-измерительного комплекса для снятия показателей реакции испытываемого объекта на нагрузку. Трубу 1 непрерывно нагружали путем закачки воды из заправочной емкости 3 посредством ручного насоса НР до разрушающего давления с одновременной регистрацией температуры. Внутреннее давление при испытаниях измеряли манометром МН. Температуру металла трубы во время испытания регистрировали преобразователем сигналов, приходящих от термометров сопротивления (ТС) и термопар прецизионных (ТП), «Теркон» 4. Давление поднимали со скоростью 0,12 – 0,16 МПа/мин.

Испытания проводили на отрезке трубы длиной 6 диаметров, который был вырезан из линейного участка трубы магистрального газопровода и заварен сферическими заглушками (рис. 2, а). На наружной поверхности стенки трубы вдоль ее оси был нанесен надрез длиной 260 мм (рис. 2, б). Глубину надреза рассчитывали таким образом, чтобы разрушающая нагрузка на лигаментное сечение в месте надреза соответствовала рабочему давлению газопровода; радиус надреза — 0,7 мм.

Результаты исследований

В табл. 1 приведены данные спектрального анализа металла исследованных труб. По содержанию химических элементов он соответствует составу стали марки 14ХГС по ГОСТ 19281–2014. По элементам С, Si, Mn, Cr металл исследованных труб и сталь 14ХГС различаются в пределах 15 – 29 %.

В табл. 2 представлены результаты механических испытаний сталей исследованных труб и данные сертификатов. При сравнении выявлено, что пределы текучести (σ_T) и прочности (σ_B) исследованных труб не выходят за диапазоны данных сертификатов.

Данные испытаний на ударный изгиб представлены в табл. 3. Здесь же для сравнения приведены минимальные требования к значениям ударной вязкости толстолистового, широкополосного универсального проката и гнутых профилей по ГОСТ 19281–2014 для стали 14ХГС.

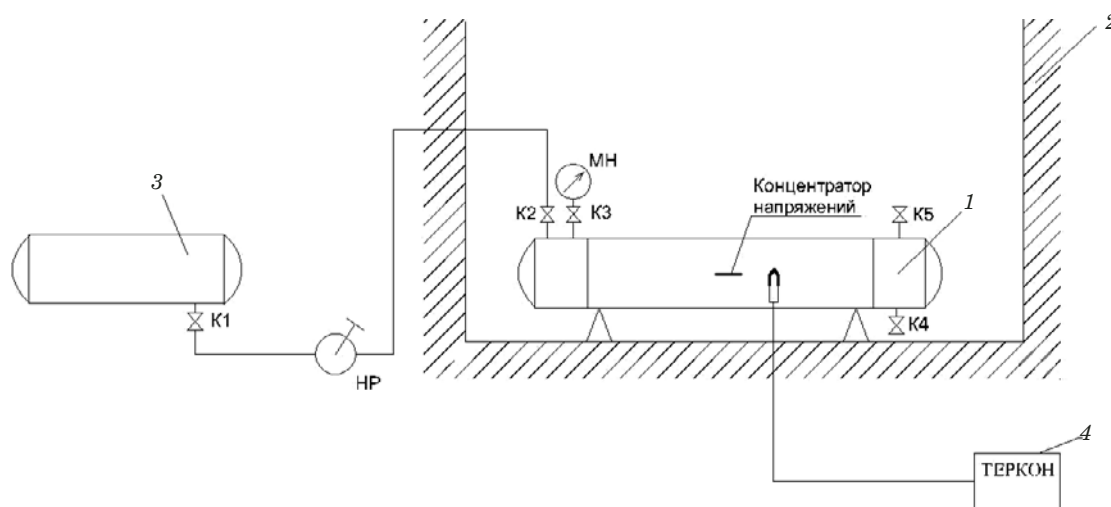


Рис. 1. Схема системы испытания и компьютерно-измерительного комплекса: 1 — испытуемая труба; 2 — бункер; 3 — заправочная емкость; 4 — преобразователь сигналов термометров сопротивления (ТС) и термопар прецизионных (ТП) «Теркон»; K1, K2, K3, K4 — шаровые краны; K5 — воздушный кран; MN — манометр механический; HP — подкачивающий насос ручной

Fig. 1. Diagram of the test system and computer-measuring complex: 1 — test pipe; 2 — hopper; 3 — refueling capacity; 4 — signal converter of resistance thermometers (TS) and thermocouples precision (TP) “Terkon”; K1, K2, K3, K4 — ball valves; K5 — air valve; MN — mechanical pressure gauge; HP — manual booster pump



Рис. 2. Фрагмент трубы диаметром 530 мм (а) и вид продольного надреза на трубе при гидравлическом испытании (б)

Fig. 2. A 530-mm pipe fragment (a) and a longitudinal notch on the pipe during a hydraulic test (b)

Результаты спектрального анализа и механических испытаний показали, что по химическому составу и механическим характеристикам основной металл всех трех труб магистрального газопровода соответствует стали 14ХГС (ГОСТ 19281–2014). Динамические испытания не вы-

явили охрупчивания металла труб — ударная вязкость оказалась не ниже минимальных значений по стандарту (см. табл. 3).

При оценке остаточной прочности конструкций ответственного назначения широко используют принцип безопасного повреждения, до-

Таблица 1. Химический состав (%) металла трубы (числитель) и стали 14ХГС согласно ГОСТ 19281 (знаменатель)

Table 1. Chemical composition (%) of pipe metal (numerator) and steel 14KhGS according to GOST 19281 (denominator)

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Cu	Al	Fe
0,11–0,15	0,49–0,64	1,03–1,21	0,56–0,79	0,04–0,06	0,03	0,03	0,04–0,06	0,02	Ост.
0,11–0,16	0,40–0,70	0,90–1,30	0,50–0,80	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,35	≤ 0,30	–	–



Рис. 3. Трещина, образовавшаяся при испытаниях фрагмента линейного участка трубы

Fig. 3. The crack formed upon testing of the pipe fragment

пускающий наличие дефекта в изделии. Критический размер дефекта оценивают методами механики разрушения, в которых применяют параметры трещиностойкости. Наиболее достоверные значения трещиностойкости конструкций определяют путем натурных испытаний.

Окружное напряжение в стенке трубы оценивали по формуле

$$\sigma_{\theta} = pR/t,$$

где p — давление; R и t — радиус и толщина стенки трубы. Критический коэффициент интенсивности напряжений определяли как [17]

$$K_c^2 = \frac{\pi a \sigma_{\theta}^2}{\cos \Theta} M^2 \frac{4-x}{2},$$

где a — полудлина трещины; M — коэффициент концентрации напряжений сквозной трещины в цилиндре; $\cos \Theta$ — поправка на наличие пластической зоны; $(4-x)/2$ — поправка, учитывающая напряженное состояние в заглушенном трубопроводе.

Размеры испытанной трубы: $R = 257$ мм; $t = 8$ мм; $l = 130$ мм; температура испытаний — от 0 до -1 °С. Разрушение наступило при давлении 57 атм (рис. 3). Окружное напряжение в стенке трубы в момент разрушения составляло

Таблица 2. Средние значения механических свойств металла труб (числитель) и данные сертификатов на эти трубы (знаменатель)

Table 2. The mechanical properties of the pipe metal (numerator) and reference certified data for those pipes (denominator)

σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %
361 – 404	519 – 563	30 – 33
350 – 480	510 – 595	–

0,5 σ_T , что соответствовало 185 МПа. Величина критического коэффициента интенсивности напряжений $K_c = 416$ МПа · м^{1/2}. Данное значение силового критерия механики разрушения K_c свидетельствует о достаточно высокой вязкости листового металла труб и превышает минимально нормируемый показатель K_c — не менее 400 МПа · м^{1/2} [16]. Результаты коррелируют с данными работы [18], где приведены значения трещиностойкости для новых труб из аналогичного класса сталей.

Заключение

Исследования механических свойств трубы из стали 14ХГС магистрального газопровода диаметром 530 мм, не имеющего видимых коррозионных и деформационных повреждений, не выявили существенного их изменения в процессе длительной эксплуатации в условиях Севера.

В результате натурных испытаний участка трубы с искусственно нанесенным трещиноподобным концентратором получен критический коэффициент интенсивности напряжений $K_c = 416$ МПа · м^{1/2}. Значение параметра K_c позволило оценить остаточную прочность трубы с продольной трещиной.

В дальнейшем необходимо продолжить подобные испытания в целях определения трещиностойкости большинства применяемых в магистральных газопроводах типоразмеров труб из разных марок сталей с учетом диапазонов температур и деградации материала после длительной эксплуатации. Особый интерес вызывают натурные испытания труб с кольцевыми сварными соединениями магистрального газопровода из-за их частых разрушений в условиях Севера.

Благодарность

Авторы выражают благодарность инженерам ИФТПС СО РАН Тихонову Р. П., Семенову С. В., Литвинцеву Н. М., сотрудникам ООО «Газэкспертсервис» и ЛПУМГ АО «Сахатранснефтегаз», принимавших участие в натурных испытаниях труб.

Таблица 3. Средние значения ударной вязкости металла исследованных труб

Table 3. Impact toughness of the studied metal pipes

Материал	Температура испытания, °С	Ударная вязкость, Дж/см ²
Металл труб	+20	124 – 143
	–10	126 – 134
	–40	62 – 124
Сталь 14ХГС (ГОСТ 19281–2014) толщиной от 5 до 12 мм	–20	Не менее 34

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лубенский С. А., Ямников С. А. Влияние длительности эксплуатации на свойства металла труб магистральных газопроводов / Проблема анализа риска. 2013. Т. 10. № 1. С. 58 – 63. eLIBRARY ID: 21402065.
2. Капитонова Т. А., Стручкова Г. П., Тарская Л. Е., Ефремов П. В. Анализ факторов риска трубопроводов, проложенных в условиях криолитозоны с использованием ГИС-технологий / Фундаментальные исследования. 2014. № 5. С. 954 – 958.
3. Слепцов О. И., Стручкова Г. П., Капитонова Т. А., Степанов А. А. Оценка риска возникновения ЧС на участках трубопроводов условиях криолитозоны / Труды VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EURASTRENCOLD-2018. — Якутск: Изд-во Цумори Пресс, 2018. С. 604 – 607.
4. Махутов Н. А., Лебедев М. П., Большаков А. М., Захарова М. И. Особенности возникновения чрезвычайных ситуаций на газопроводах в условиях Севера / Вестник Российской академии наук. 2017. Т. 87. № 9. С. 858 – 862. DOI: 10.7868/S0869587317090158.
5. Голиков Н. И., Аммосов А. П. Прочность сварных соединений резервуаров и трубопроводов, эксплуатирующихся в условиях Севера. — Якутск: СВФУ, 2012. — 323 с.
6. Филиппов Г. А., Ливанова О. В., Дмитриев В. Ф. Дегградация свойств металла при длительной эксплуатации магистральных трубопроводов / Сталь. 2003. № 2. С. 84 – 87.
7. Мочернюк Н. П., Красневский С. М., Лазаревич Г. И., Сорохин Ц. Д., Герасимчик И. И. Влияние времени эксплуатации магистрального газопровода и рабочего давления газа на физико-механические характеристики трубной стали 19Г / Газовая промышленность. 1991. № 3. С. 34 – 36.
8. Лякишев Н. П., Кантор М. М., Воронин В. Н., Тимофеев В. Н., Шарыгин Ю. М. Исследование структуры металла газопроводов после их длительной эксплуатации / Металлы. 2005. № 1. С. 3 – 6.
9. Махутов Н. А., Пермяков В. Н., Кравцова Ю. А., Ботвина Л. Р. Оценка состояния материала продуктопровода после его длительной эксплуатации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 35 – 43.
10. Сыромятникова А. С. Дегградация физико-механического состояния металла труб магистрального газопровода при длительной эксплуатации в условиях криолитозоны / Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17. № 2. С. 85 – 91.
11. Голиков Н. И., Литвинцев Н. М. Изменение механических свойств и структурных показателей металла конструкций, эксплуатируемых в условиях Севера / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 12. С. 60 – 65.
12. Makhutov N. A., Bolshakov A. M., Zakharova M. I. Possible scenarios of accidents in reservoirs and pipelines at low operating temperature / Inorganic Materials. 2016. Vol. 52. Issue 15. P. 1498 – 1502.
13. Ivanov A., Bolshhev K., Bolshakov A., Syromyatnikova A., Alexeev A., Burnashev A., Andreev Y., Prokopiev L., Grigoriev A., Cheremkin M., Efimov V., Golikov N., Makharova S., Zhirkov A. The corrosion damage mechanisms of the gas pipelines in the Republic of Sakha (Yakutia) / Collector: E3S Web of Conferences. 2019. P. 03002.
14. Большаков А. М., Сыромятникова А. С. Разрушения и повреждения объектов магистрального газопровода при длительной эксплуатации в условиях Арктики / Наука и образование. 2015. № 4(80). С. 94 – 99. eLIBRARY ID: 24922340.
15. Макаров Г. И. Проверка качества сварных труб для магистральных газопроводов на соответствие нормативным тре-

бованиям статической и динамической трещиностойкости / Наука о земле. 2018. № 3(292). С. 112 – 124.

16. Варламов Н. В., Поликарпов К. В., Макаров Г. И., Горицкий В. Н. Натурные испытания труб и ремонтных конструкций на испытательном полигоне ОАО ВНИИСТ / Трубопроводной транспорт: теория и практика. 2010. № 6(22). С. 4 – 6.
17. Красовский А. Я., Красико В. Н. Трещиностойкость стальных магистральных трубопроводов. — Киев: Наукова Думка, 1990. — 176 с.
18. Ларионов В. П. Электродуговая сварка конструкций в северном исполнении. — Новосибирск: Наука, 1986. — 256 с.

REFERENCES

1. Lubenskiy S. A., Yamnikov S. A. The influence of the duration of operation on the properties of metal pipes / Probl. Anal. Riska. 2013. Vol. 10. N 1. P. 58 – 63 [in Russian].
2. Kapitonova T. A., Struchkova G. P., Tarskaya L. Ye., Yefremov P. V. Analysis of risk factors for pipelines laid in the permafrost using GIS-technologies / Fundam. Issl. 2014. N 5. P. 954 – 958 [in Russian].
3. Sleptsov O. I., Struchkova G. P., Kapitonova T. A., Stepanov A. A. Influence of the natural fibrous additive on properties / Proceedings of VIII Eurasian Symposium on the problems of the strength of materials and machines for cold climate regions EURASTRENCOLD-2018. — Yakutsk: Tsumori Press, 2018. P. 604 – 607 [in Russian].
4. Makhutov N. A., Lebedev M. P., Bol'shakov A. M., Zakharova M. I. Features of emergency situations on gas pipelines in the North / Vestn. RAN. 2017. Vol. 87. N 9. P. 858 – 862. DOI: 10.7868/S0869587317090158.
5. Golikov N. I., Ammosov A. P. Strength of welded joints of tanks and pipelines operating in the conditions of the North. — Yakutsk: Izd. SVFU, 2012. — 323 p. [in Russian].
6. Filippov G. A., Livanova O. V., Dmitriev V. F. Degradation of metal properties during long-term operation of trunk pipelines / Stal'. 2003. N 2. P. 84 – 87 [in Russian].
7. Mochernyuk N. P., Krasnevsky S. M., Lazarevich G. I., Sorokhin Ts. D., Gerasimchik I. I. The influence of the operating time of the main gas pipeline and the working gas pressure on the physicomechanical characteristics of pipe steel 19G / Gaz. Promyshl. 1991. N 3. P. 34 – 36 [in Russian].
8. Lyakishev N. P., Kantor M. M., Voronin V. N., Timofeev V. N., Sharygin Yu. M. Investigation of the metal structure of gas pipelines after their long-term operation / Metally. 2005. N 1. P. 3 – 6 [in Russian].
9. Makhutov N. A., Permyakov V. N., Kravtsova Yu. A., Botvina L. R. Assessment of the condition of the product pipeline material after its long-term operation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 2. P. 35 – 43 [in Russian].
10. Syromyatnikova A. S. Degradation of physical and mechanical condition of the main gas pipeline metal at long operation in the conditions of the cryolitzone / Fiz. Mezomekh. 2014. Vol. 17. N 2. P. 85 – 91 [in Russian].
11. Golikov N. I., Litvintsev N. M. Change in mechanical properties and structural parameters of metal structures operated in the North / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 12. P. 60 – 65 [in Russian].
12. Makhutov N. A., Bolshakov A. M., Zakharova M. I. Possible scenarios of accidents in reservoirs and pipelines at low operating temperature / Inorganic Materials. 2016. Vol. 52. Issue 15. P. 1498 – 1502.
13. Ivanov A., Bolshhev K., Bolshakov A., Syromyatnikova A., Alexeev A., Burnashev A., Andreev Y., Prokopiev L., Grigoriev A., Cheremkin M., Efimov V., Golikov N., Makharova S., Zhirkov A. The corrosion damage mechanisms of the gas pipelines in the Republic of Sakha (Yakutia) / Collector: E3S Web of Conferences. 2019. P. 03002.
14. Bol'shakov A. M., Syromyatnikova A. S. Destructions and Damages of Objects of the Main Gas Pipeline at Long Operation

- in Conditions of the Arctic / Nauka Obrazov. 2015. N 4(80). P. 94 – 99 [in Russian].
15. **Makarov G. I.** Quality control of welded pipes for gas pipelines for compliance with regulatory requirements for static and dynamic crack resistance / Nauka o zemle. 2018. N 3(292). P. 112 – 124 [in Russian].
16. **Varlamov N. V., Polikarpov K. V., Makarov G. I., Goritsky V. N.** Field tests of pipes and repair structures at the testing range of VNIIST OJSC / Truboprovod. Transport. Teor. Prakt. 2010. N 6(22). P. 4 – 6 [in Russian].
17. **Krasovsky A. Ya., Krasiko V. N.** Crack resistance of steel pipelines. — Kiev: Naukova Dumka, 1990. — 176 p. [in Russian].
18. **Larionov V. P.** Electric arc welding of structures in the northern version. — Novosibirsk: Nauka, 1986. — 256 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-55-61>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИИ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ

© Владимир Петрович Гуляев^{1*}, Петр Петрович Петров², Ксения Валерьевна Степанова², Анатолий Андреевич Платонов², Михаил Иванович Макаров², Михаил Алексеевич Платонов²

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, Россия, 677891, г. Якутск, Белинского ул., д. 58; *e-mail: uekztddg@mail.ru

² Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677890, г. Якутск, Октябрьская ул., д. 1; e-mail: ppp32@mail.ru

Статья поступила 23 апреля 2019 г. Поступила после доработки 17 сентября 2019 г. Принята к публикации 26 декабря 2019 г.

Диагностику несущей способности машин и конструкций, служебных свойств конструкционных материалов проводят разрушающими и неразрушающими методами. В системе неразрушающих методов исследования служебных свойств материалов и изделий особое место занимают радиационные способы, обладающие инструментальными возможностями диагностирования и контроля изменений сплошности твердого тела на разных структурных уровнях. Методом рентгеновской дифрактометрии установлена стабильность напряженно-деформированного состояния образцов конструкционной стали, подвергнутых действию длительных (более 5 лет) статических нагрузок, не превышающих предела текучести материала. Цель данной работы — экспериментальное определение влияния упругих напряжений, постоянно действующих в течение длительного времени, и климатического фактора на изменение полуширины профиля дифракционной линии. Установлено, что прямолинейная зависимость полуширины профиля дифракционной линии сохраняется в диапазоне упругих напряжений, не превышающих $0,5\sigma_T$. Представлены результаты изменения микроструктурного состояния (микродоформаций), полученные по характеристикам профиля дифракционных линий. Экспериментально установлено, что длительное действие малых упругих напряжений при периодическом годовом колебании температур (2013 – 2018 гг.) существенно не изменяет характеристики профиля дифракционных линий образцов конструкционной стали 08пс. Напротив, низкие климатические температуры способствовали устранению отдельных инструментальных погрешностей, обусловленных конструктивными условиями эксперимента. Резкое изменение значений истинной полуширины профиля дифракционных линий при напряжениях $\sigma > 0,5\sigma_T$ указывает, возможно, на минимальный предел запаса прочности конструкционной стали 08пс при установлении величины допускаемого напряжения (σ). Обнаруженные новые закономерности изменений микропластической деформации в конструкционных сталях в диапазоне упругих напряжений, соответствующих реальным эксплуатационным нагрузкам, требуют дальнейшего изучения и анализа.

Ключевые слова: растяжение; длительные статические нагружения; годовое колебание температуры; напряженно-деформированное состояние; микроструктура; рентгеноструктурный анализ.

EXPERIMENTAL STUDY OF MICRO-DEFORMATION OF STRUCTURAL STEEL UNDER SIMULATION OF OPERATING CONDITIONS

© Vladimir P. Gulyaev^{1*}, Petr P. Petrov², Ksenia V. Stepanova², Anatoliy A. Platonov², Mikhail I. Makarov², Mikhail A. Platonov²

¹ M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Belinskogo ul. 58, Yakutsk, 677891 Russia; *e-mail: uekztddg@mail.ru

² V. P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS, Oktyabrskaya ul. 1, Yakutsk, 677890 Russia; e-mail: ppp32@mail.ru

Received April 23, 2019. Revised September 17, 2019. Accepted December 26, 2019.

Diagnostics of the load bearing capacity of machines and structures, service properties of structural materials are carried out by destructive and non-destructive methods. In the system of non-destructive meth-

ods of diagnosing and monitoring of the service properties of materials and products, radiation technologies are of particular importance, since they have instrumental capabilities for diagnosing and controlling changes in the soundness of a solid body at different structural levels. The X-ray diffractometry method provided determination of the stability of the stress-strain state of structural steel samples subjected to prolonged (over 5 years) static loads not exceeding the yield strength of the material. The purpose of the study is to determine experimentally the effect of continuous (since 2013) elastic stress and climatic factors on the change in the half-width of the diffraction line profile. It is shown that the straight-line dependence of the half-width of the diffraction line profile is maintained in the range of elastic stresses not exceeding $0.5\sigma_t$. The results of changes in the microstructural state (micro-strains) identified by the characteristics of the diffraction lines profile are presented and discussed. The results of the experimental study of the effect of small steady elastic stresses reveal that periodic annual fluctuation of temperatures (2013 – 2018) does not cause a significant change in the properties of the diffraction line profile of the 08ps structural steel samples. On the contrary, low climatic temperatures contributed to the elimination of individual instrumental errors attributed to design conditions of the experiment. A sharp change in the true half-width of the diffraction line profile at the stress values $\sigma > 0.5\sigma_t$, probably indicates the minimum margin of safety of 08ps structural steel when setting the permissible stress value (σ). The revealed changes in microplastic deformation observed in structural steels in the range of elastic stresses corresponding to real operational loads require further study and analysis.

Keywords: tension; long-term static load; annual temperature fluctuation; stress-strain state; microstructure; X-ray diffraction analysis.

Введение

Опыт эксплуатации горных машин и оборудования, магистральных газо- и нефтепроводов, других технических систем показывает, что совокупность регламентов работы и обслуживания не в полной мере обеспечивает их надежность в течение длительного периода [1 – 3]. Об актуальности совершенствования регламентов эксплуатации, в том числе с диагностированием несущей способности технических систем, свидетельствует расширение хозяйственной деятельности предприятий и организаций в арктических и субарктических регионах страны, отличающихся длительным периодом воздействия низких климатических температур [4, 5]. С другой стороны, надежность несущих элементов машин и конструкций определяется их оптимальной металлоемкостью или коэффициентами запаса прочности. Коэффициенты запаса прочности несущих элементов выбирают на основе экспериментального и теоретического установления предельных границ использования потенциальных служебных свойств конструкционных материалов [6 – 8].

В настоящее время несущую способность машин и конструкций, служебные свойства конструкционных материалов диагностируют разрушающими и неразрушающими методами. В системе неразрушающих методов диагностики и контроля служебных свойств материалов и изделий особое место занимают радиационные способы, обладающие инструментальными возможностями исследования и контроля изменений сплошности твердого тела на разных структурных уровнях.

Определение надежности эксплуатируемых металлических изделий и конструкций методами рентгеновской дифрактометрии — приоритетное

направление исследований и практического применения. В работах [9 – 11] отмечена высокая эффективность использования рентгеновских дифрактометров, в том числе портативных, для технической диагностики и неразрушающего контроля эксплуатируемых промышленных объектов, контроля качества изготовления деталей и т.п. Методы рентгеновской деформометрии обеспечивают также изучение процессов деформирования на субструктурных уровнях, на которых, возможно, могут быть выявлены характерные особенности деформации кристаллического строения конструкционных материалов при напряженно-деформированном состоянии, вызванном эксплуатационными воздействиями [12 – 16].

Цель данной работы — экспериментальное определение влияния упругих напряжений, постоянно действующих в течение длительного времени (с 2013 г.), и климатического фактора на изменение полуширины профиля дифракционной линии (B).

Программа исследования включала:

1) нагружение идентичных образцов конструкционного материала растягивающей нагрузкой, обеспечивающей постоянное действие в поперечном сечении напряжений σ , равных $0,3\sigma_t$, $0,5\sigma_t$, $0,7\sigma_t$ и $0,9\sigma_t$, в течение длительного времени (в годах);

2) периодическую рентгеновскую съемку фиксированной области поверхности образцов на дифрактометре для определения истинной полуширины дифракционного профиля B , межплоскостного расстояния кристаллической решетки и других характеристик;

3) статическое нагружение образцов на открытой атмосферной площадке и в закрытом помещении для установления влияния климатических факторов на изменение характеристик ди-

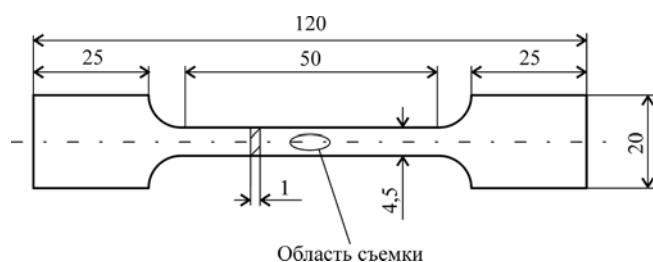


Рис. 1. Схема образцов конструкционной стали 08пс, находившихся под действием статических нагрузок на открытой атмосферной площадке и в закрытом помещении

Fig. 1. Diagram of 08ps steel samples exposed to static loads on an open atmospheric platform and indoors

фракционного профиля материала образцов в диапазоне упругих напряжений, постоянно действующих в течение длительного времени.

Исследования проводили на строительной стали 08пс, кристаллическая структура которой имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку. Первичные микропластические деформации в такой структуре наблюдались по плотноупакованным плоскостям скольжения второго порядка, в частности $hkl = (220)$.

Схема и геометрические размеры образцов стали 08пс представлены на рис. 1.

Характеристики механических свойств стали 08пс определяли путем испытания плоских пропорциональных образцов типа I по ГОСТ 1497–84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Изменениями № 1, 2, 3)». Полученная в результате испытаний усредненная диаграмма растяжения образцов представлена на рис. 2.

Статические нагрузки, развиваемые грузами разной массы, прикладывали к сборкам, составленным из трех последовательно соединенных между собой идентичных образцов (рис. 3). Такая сборка образцов в единую цепь, вертикально нагруженную грузом, позволяла проводить рентгеновскую съемку центральной области рабочей части каждого из трех образцов (см. рис. 1). Массы грузов подбирали таким образом, чтобы в поперечном сечении каждого образца первой сборки действовали напряжения растяжения $\sigma = 0,9\sigma_T$, для второй сборки $\sigma = 0,5\sigma_T$, третьей сборки — $\sigma = 0,7\sigma_T$, четвертой сборки — $\sigma = 0,3\sigma_T$.

Таким образом, на протяжении более пяти лет под действием статических нагрузок находились четыре сборки образцов стали на открытой атмосферной площадке, и четыре сборки — в закрытом помещении. В январе 2013 г. на открытой атмосферной площадке и в закрытом помещении были выставлены первая и вторая сборки под действием постоянных растягивающих напряжений $\sigma = 0,9\sigma_T$ и $\sigma = 0,5\sigma_T$, в 2015 г. —

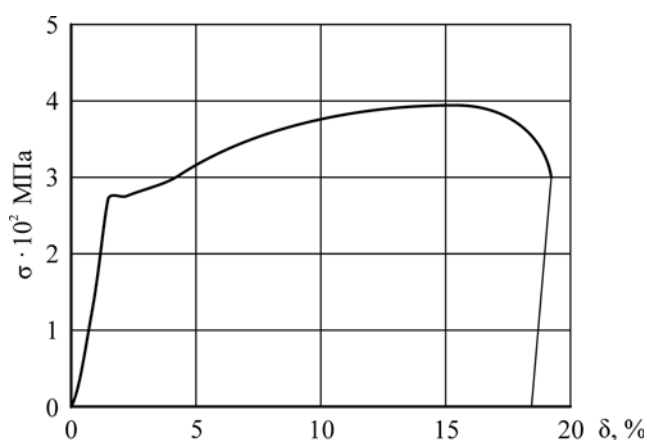


Рис. 2. Диаграмма растяжения образцов конструкционной стали 08пс

Fig. 2. Stress-strain diagrams of the studied structural steel 08ps



Рис. 3. Схема нагружения сборки из трех последовательно соединенных образцов грузами различной массы (повернуто на 90°)

Fig. 3. The scheme of loading the assembly of 3 serially connected samples (rotated by 90°)

третья и четвертая сборки под действием напряжений $\sigma = 0,7\sigma_T$ и $\sigma = 0,3\sigma_T$.

Метод исследования

Для проведения рентгеновской съемки сборки разгружали и разбирали на отдельные образцы на период времени, необходимый для съемки. Предварительно образцы осматривали, измеряли их геометрические размеры. Поверхности образцов очищали и подготавливали к рентгеновской съемке. После съемки образцы соединяли в сборку, устанавливали на стенды открытой атмосферной площадки и закрытого помещения для дальнейшей выдержки под действием прежней массы груза.

Для получения статистически значимых результатов измерений проводили трехкратную рентгеновскую съемку в центре рабочей части каждого образца сборки. Таким образом, при одном уровне нагружения было получено девять профилей дифракционных линий.

На рис. 4 показаны годовое колебание среднемесячной температуры окружающего воздуха на открытой атмосферной площадке (по данным Якутского управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды — сплошная линия) и температура (+ 18 °C) в закрытом помещении (штриховая линия) в течение всего периода выдержки исследуемых образцов под действи-

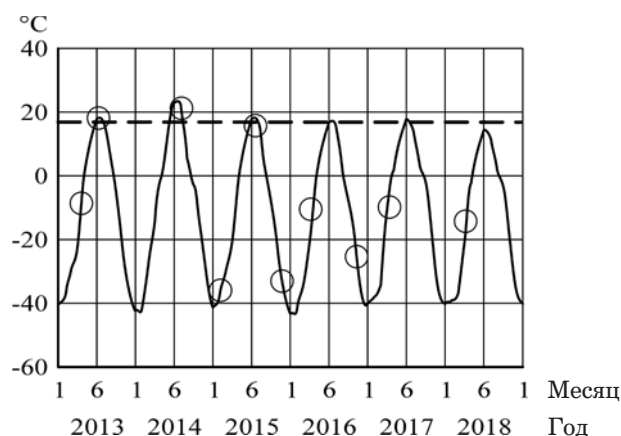


Рис. 4. Годовое колебание температуры окружающего воздуха на открытой атмосферной площадке (сплошная линия) и температура воздуха в закрытом помещении (штриховая линия)

Fig. 4. Annual fluctuation of ambient air temperature: open atmospheric platform (solid line) and air temperature indoors (dashed line)

ем статических нагрузок. Даты рентгеновских съемок образцов, выдерживаемых на открытом воздухе и в закрытом помещении, совпадали.

Рентгенодифракционные спектры образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV производства Rigaku International Corporation (Япония) с высокоточным горизонтальным гониометром. В гониометре образец закрепляли горизонтально и сканировали генератором рентгеновского излучения и датчиком, представляющим собой сцинтилляционный счетчик, расположенным и вращающимся в вертикальной плоскости на рычаге гониометра.

Съемку дифракционного спектра проводили по схеме $\theta - 2\theta$ сканирования с фокусировкой по Брэгу – Брентано в излучении Co (длина волны $\lambda = 0,179020$ нм). Во вторичном пучке использовался графитовый монохроматор. Размер щели,

ограничивающей падающий пучок: по горизонтали — 10 мм, по вертикали — 0,5 мм. Щели Соллера на падающем и дифрагированном пучках — 5° ; ширина щели, ограничивающей дифрагированный пучок по вертикали перед приемной щелью, — $0,5^\circ$.

Рабочий режим источника рентгеновского излучения: $U = 40$ кВ; $I = 40$ мА; скорость сканирования — 0,1 град/мин; шаг — 0,01 град; ось сканирования — $2\theta/\theta$. Дифрактометр автоматически (комплекс программ PDXL-2, аппроксимация функцией псевдо-Фойгта) выводит профиль дифракционной линии в координатах интенсивность — угол 2θ , угол 2θ (в градусах) пика профиля, межплоскостное расстояние d (в ангстремах), максимум интенсивности $I_{\max}$ отраженного излучения (в имп/с), полуширину профиля B (в градусах) и другие характеристики.

Обсуждение результатов

В таблице представлена часть результатов рентгеновских съемок образца стали 08пс, выдерживаемого под действием постоянного растягивающего напряжения $\sigma = 0,9\sigma_t$ на открытой атмосферной площадке. Как показал рентгеноструктурный анализ (см. таблицу), интенсивность дифракционного профиля линии резко (почти в 10 раз) уменьшается после первого года натуральных испытаний и сохраняется практически на одном уровне все последующие годы испытаний. Полуширина профиля B относительно исходного состояния увеличивается в три и более раз, смещения положений максимумов профилей дифракционных линий $2\theta_{\max}$, а также изменения межплоскостных расстояний d не наблюдаются, что указывает на отсутствие существенных остаточных напряжений.

Профили дифракционных линий образцов стали 08пс регистрируются в интервале углов

Характеристики профиля дифракционных линий образца стали 08пс (напряжение $\sigma = 0,9\sigma_t$, открытая атмосферная площадка)

Characteristics of the diffraction lines profile of 08ps steel samples (stress $\sigma = 0.9$ yield strength, open atmospheric platform)

Дата съемки	2θ , град.	d , град.	$I_{\max}$, имп/с	B , град.
Исходное состояние 12.04.2013	123,9215	1,013434	1344	0,1695
27.06.2014	123,890	1,01358	168	0,336
28.01.2015	123,892	1,01357	326	0,323
24.11.2015	123,932	1,01338	286	0,333
22.04.2016	124,010	1,01301	175	0,429
01.11.2016	123,942	1,01334	196	0,363
20.04.2017	123,844	1,01380	186	0,500
05.10.2017	124,020	1,01295	138	0,451
21.03.2018	123,936	1,01336	166	0,490
30.10.2018	123,960	1,01326	152	0,470

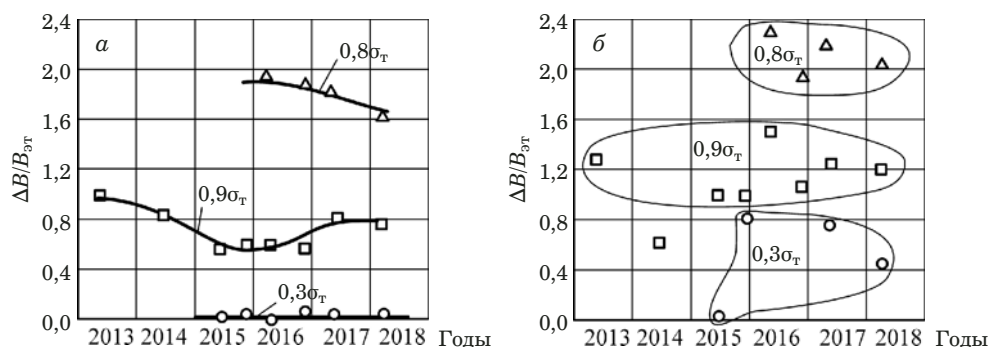


Рис. 5. Изменение величины относительной полуширины профиля дифракционных линий, полученных съемкой поверхности образцов, находящихся под действием постоянно приложенной статической растягивающей нагрузки на открытой атмосферной площадке (а) и в закрытом помещении (б)

Fig. 5. Change in the relative half-width of the diffraction line profile under the impact of continuous static tensile load (a — outdoor; b — indoors)

$2\theta = 123,00 - 125,00^\circ$ от плоскостей отражения второго порядка (hkl) = (220). Исходные (эталонные) значения истинной полуширины $B_{\text{эт}}$ дифракционных линий конструкционной стали 08пс были определены в январе 2013 г. Для снятия искажений, внесенных предварительной механической обработкой, образцы подвергали рекристаллизационной обработке — отжигу в вакуумной печи при температуре 700°C в течение 1 ч с последующим охлаждением в печи. Для исключения влияния на результат поверхностных дефектов поверхности всех образцов подвергали полировке и последующему химическому травлению. Диапазон разброса значений полуширины профиля B (в градусах), полученных по результатам съемок исследуемых образцов и приведенных на графиках, составил $\pm 0,053^\circ$.

В связи с длительностью реализации программы исследований, проведением рентгеновских съемок образцов через большие промежутки времени (5 – 6 мес), при которых образцы многократно устанавливали в держателях координатного столика дифрактометра, абсолютно точную фиксацию их относительно падающего пучка рентгеновского излучения обеспечить невозможно. Для повышения статистической достоверности измерений образцы устанавливали с применением специальных шаблонов, ограничивающих их боковые и продольные смещения более чем на $0,001$ мм. Поэтому сравнительный анализ полученных результатов проводили по величине относительной полуширины профиля $\Delta B/B_{\text{эт}}$ дифракционной линии, где $\Delta B = B_{\text{тек}} - B_{\text{эт}}$ ($B_{\text{тек}}$ — усредненное значение полуширины профиля по трем измерениям каждого образца).

На рис. 5 показано изменение величины относительной полуширины $\Delta B/B_{\text{эт}}$ дифракционных линий, полученных рентгеновской съемкой поверхности образцов, выдержанных под действием разного уровня упругих напряжений на от-

крытой атмосферной площадке и в закрытом помещении в течение продолжительного времени.

Относительная полуширина профилей дифракционных линий образцов, находящихся под действием упругих напряжений в закрытом помещении (см. рис. 5, б), имеет широкий разброс, однако области значений $\Delta B/B_{\text{эт}}$ для уровней напряжений $0,3\sigma_T$, $0,8\sigma_T$, $0,9\sigma_T$ имеют такое же взаимное расположение, как и значения $\Delta B/B_{\text{эт}}$ для образцов, выдерживаемых на открытой атмосферной площадке (см. рис. 5, а). Изменение относительной полуширины профилей $\Delta B/B_{\text{эт}}$ дифракционных линий при промежуточных уровнях постоянно действующих упругих напряжений ($0,5\sigma_T$ и $0,7\sigma_T$) здесь не показано.

При анализе основных характеристик профиля дифракционных линий образцов конструкционной стали 08пс, находящихся в поле действия эксплуатационных напряжений в диапазоне от $0,3\sigma_T$ до $0,9\sigma_T$, выявлено, что длительность постоянного действия упругих напряжений практически не вызывает существенного изменения $\Delta B/B_{\text{эт}}$ (см. рис. 5). Разброс значений относительной полуширины профиля дифракционных линий образцов, выдерживаемых в закрытом помещении ($17 - 18^\circ\text{C}$) в течение всего периода эксперимента значительно больше, чем $\Delta B/B_{\text{эт}}$ образцов, выдерживаемых на открытой атмосферной площадке (см. рис. 5, б). Предварительно это можно объяснить влиянием отдельных эффектов, вызванных узлами соединения образцов в сборку, а также узлами крепления сборки и нагружения грузами. Вероятность такого влияния подтверждается меньшим разбросом значений $\Delta B/B_{\text{эт}}$ дифракционных линий образцов, выдерживаемых на открытой атмосферной площадке (см. рис. 5, а). Очевидно, что данное предположение должно детально изучаться в ходе дальнейших исследований.

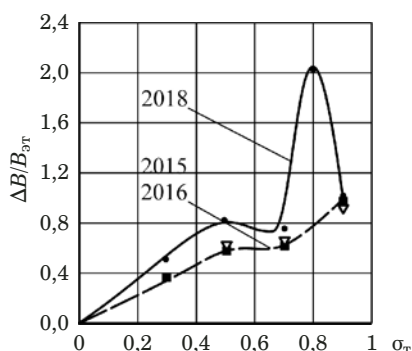


Рис. 6. Зависимость относительной полуширины профиля дифракционной линии от уровня упругих напряжений

Fig. 6. Dependence of the relative half-width of the diffraction line profile on the level of elastic stresses

Изменение значений относительной полуширины профиля $\Delta B/B_{\text{эп}}$ дифракционных линий в зависимости от уровня действующих упругих напряжений в образцах, выдерживаемых как на открытой атмосферной площадке, так и в закрытом помещении, имеет достаточно закономерный характер (рис. 6). Прямолинейная зависимость $\Delta B/B_{\text{эп}}$ от величины действующих напряжений устойчиво сохраняется в пределах $\sigma = (0 - 0,5)\sigma_T$. В диапазоне действия растягивающих напряжений $0,7\sigma_T > \sigma > 0,5\sigma_T$ изменения относительной полуширины профиля $\Delta B/B_{\text{эп}}$ дифракционных линий не происходит. Кривая $\Delta B/B_{\text{эп}} = f(\sigma)$ в этом диапазоне напряжений не отражает каких-либо деформационных процессов на микроструктурном уровне. Однако при напряжении $\sigma > 0,7\sigma_T$ наблюдается резкий рост значений относительной полуширины профиля $\Delta B/B_{\text{эп}}$ дифракционных линий (см. рис. 6).

Экспериментально обнаруженные отклонения от прямолинейной зависимости $\Delta B/B_{\text{эп}} = f(\sigma)$ при действующих в течение длительного времени напряжениях, превышающих $\sigma = 0,5\sigma_T$, указывают, что деформация ферритно-перлитной субструктуры конструкционной стали 08пс может быть представлена различными физическими моделями. Так, в работах [15 – 19] отмечено, что экспериментально наблюдаемые эффекты снижения или повышения микродеформаций кристаллических решеток сталей, параметров твердого раствора при напряжениях, соответствующих макроскопическим стадиям течения, упрочнения, вызываются субструктурными изменениями, в частности, образованием интерметаллидных фаз по границам ферритных зерен или другими структурно-фазовыми превращениями. Изучение динамики механической деформации некоторых кристаллов методом нейтронной дифрактометрии *in situ* также показало, что линейная зависимость деформации от уровня напряжений переходит в квадратичную [19].

Закключение

Представлены результаты экспериментального изучения влияния малых упругих напряжений, постоянно действующих в течение длительного времени, и климатического фактора на изменение полуширины профиля дифракционной линии. Установлено, что периодическое годовое колебание температур (2013 – 2018 гг.) не сопровождается существенным изменением характеристик профиля дифракционных линий образцов конструкционной стали 08пс. Напротив, низкие климатические температуры способствовали устранению отдельных инструментальных погрешностей, обусловленных конструктивными условиями эксперимента. Резкое изменение значений истинной полуширины профиля дифракционных линий при напряжениях $\sigma > 0,5\sigma_T$ указывает, возможно, на минимальный предел запаса прочности конструкционной стали 08пс при установлении величины допускаемого напряжения (σ).

Обнаруженные новые закономерности изменения микропластической деформации в конструкционных сталях в диапазоне упругих напряжений, соответствующих реальным эксплуатационным нагрузкам в металлических конструкциях, требуют дальнейшего изучения и анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арабей А. Б. Развитие технических требований к металлу труб магистральных газопроводов / Изв. вузов. Черная металлургия. 2010. № 7. С. 3 – 10.
2. Воробьев Ю. Л., Акимов В. А., Соколов Ю. И. Системные аварии и катастрофы в техносфере России. — М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ) МЧС России, 2012. — 308 с.
3. Кушнарченко В. М., Чирков Ю. А., Материнко К. Н., Лукашов А. В., Щепинов Д. Н. Методы прогнозирования остаточного ресурса опасных производственных объектов / Машиностроение и машиноведение. Интеллект. Инновации. Инвестиции. 2016. № 7. С. 177 – 123.
4. Бондарева Н. Н. Опыт и перспективы освоения Арктики промышленно развитыми странами: сб. науч. тр. «Стратегические приоритеты развития Российской Арктики» / Санкт-Петербургский государственный политехнический университет. — М.: Наука, 2014. С. 154 – 179.
5. Костюченко С. Л. Стратегия освоения минеральных ресурсов Российской Арктики / Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2017. № 1. С. 3 – 12.
6. Москвичев В. В. Основы конструкционной прочности технических систем и инженерных сооружений. — Новосибирск: Наука, 2002. — 106 с.
7. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты, Управление ресурсом эксплуатации высокорисковых объектов / Под общ. ред. Н. А. Махутова. — М.: МГОФ «Знание», 2015. — 600 с.
8. Доронин С. В. Моделирование прочности и разрушения несущих конструкций технических систем. — Новосибирск: Наука, 2005. — 250 с.
9. Алешин Н. П. Оценка остаточного ресурса сварных конструкций / Сварка и диагностика. 2007. № 2. С. 4 – 10.
10. Клоев В. В., Артемьев Б. В., Матвеев В. И. Состояние и развитие методов технической диагностики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Том 81. № 4. С. 73 – 78.

11. **Алешин Н. П.** Возможности методов неразрушающего контроля при оценке напряженно-деформированного состояния нагруженных металлоконструкций / Сварка и Диагностика. 2011. № 6. С. 44 – 47.
12. **Gulyaev V. P., Petrov P. P., Stepanova K. V.** Diagnostics of critical states of constructions operated under low temperature conditions / Polar Mechanics 2018, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 193. 012015. DOI: 10.1088/1755-1315/193/1/012015.
13. **Гуляев В. П., Сибиряков М. М., Петров П. П., Степанова К. В.** Влияние формы включений графита в чугунах на искажения кристаллической решетки и трещиностойкость при моделировании эксплуатационных нагрузок на рабочие органы горных машин, работающих в условиях естественных низких температур / Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2018. Т. 24. № 2. С. 58 – 65.
14. **Баракхтин Б. К., Лебедев М. П., Петров П. П., Макаров В. В.** Оптимизация внутреннего строения материалов для работы в экстремальных условиях. — М.: Академия, 2000. — 156 с.
15. **Бокучава Г. Д., Папушкин И. В., Сумин В. В., Балагуров А. М., Шептяков Д. В.** Изучение микродеформации в дисперсионно-упрочненных сталях / Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 1. С. 165 – 169.
16. **Конева Н. А., Киселева С. Ф., Попова Н. А., Козлов Э. В.** Распределение избыточной плотности дислокаций при деформации аустенитной стали / Изв. РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 9. С. 1311 – 1313.
17. **Киле Е. О., Корчевский В. В., Сюй А. В.** Влияние инструментальных погрешностей рентгеновского дифрактометра на ширину дифракционной линии / Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т. 8. № 4. С. 7 – 10.
18. **Передалова О. Б., Панин А. В.** Влияние пластической деформации на микроискажения и среднеквадратичные смещения атомов в твердом растворе α -фазы малоуглеродистой ферритно-мартенситной стали / Известия РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 10. С. 1257 – 1261.
19. **Балагуров А. М., Благоев А. Е., Занавескина И. С., Ковальчук М. В., Писаревский Ю. В., Таргонский А. В.** Изучение дефектной структуры кристаллических материалов на основе нейтронной и рентгеноакустической дифрактометрии. Разработка рентгеноакустического метода изучения динамики механической деформации кристаллов «in situ» / Вестник РФФИ. 2015. Т. 86. № 2. С. 85 – 89.
20. **Алешин Н. П.** — St. Petersburg – Moscow: Nauka, 2014. P. 154 – 179 [in Russian].
21. **Kostyuchenko S. L.** Mineral Resources Development Strategy of the Russian Arctic / Min. Resursy Rossii. Ekon. Upravl. 2017. N 1. P. 3 – 12 [in Russian].
22. **Moskvichev V. V.** Fundamentals of structural strength of technical systems and engineering structures. — Novosibirsk: Nauka, 2002 [in Russian].
23. Security of Russia. Legal, socio-economic and scientific-technical aspects. Resource management of high-risk facilities / N. A. Makhutov, ed.. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2015. — 600 p. [in Russian].
24. **Doronin S. V.** The strength and destruction simulation of the supporting structures of technical systems. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 250 p. [in Russian].
25. **Aleshin N. P.** Residual life assessment of welded structures / Svarka Diagn. 2007. N 2. P. 4 – 10 [in Russian].
26. **Kluyev V. V., Artemyev B. V., Matveev V. I.** State and development of technical diagnostic methods / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 4. P. 73 – 78 [in Russian].
27. **Aleshin N. P.** The possibilities of non-destructive testing methods in assessing of the stress-strain state of loaded metal structures / Svarka Diagn. 2011. N 6. P. 44 – 47 [in Russian].
28. **Gulyaev V. P., Petrov P. P., Stepanova K. V.** Diagnostics of critical states of constructions operated under low temperature conditions / Polar Mechanics 2018, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 193. 012015. DOI: 10.1088/1755-1315/193/1/012015.
29. **Gulyaev V. P., Sibiryaev M. M., Petrov P. P., Stepanova K. V.** Effect of graphite inclusions form in cast irons on distortions of a crystal lattice and crack resistance at modeling of operational loads of working elements of mining machines functioning in natural low temperatures conditions / Prirod. Resursy Arktiki Subarkt. 2018. Vol. 24. N 2. P. 58 – 65 [in Russian].
30. **Barakhtin B. K., Lebedev M. P., Petrov P. P., Makarov V. V.** Optimization of the internal structure of materials for operation under extreme conditions. — Moscow: Akademiya, 2000. — 156 p. [in Russian].
31. **Bokuchava G. D., Papushkin I. V., Sumin V. V., et al.** Study of microstrain in dispersion-strengthened steels / Fiz. Tv. Tela. 2014. Vol. 56. N 1. P. 165 – 169 [in Russian].
32. **Koneva N. A., Kiseleva S. F., Popova N. A., Kozlov E. V.** Distribution of excess dislocation density at austenitic steel deformation / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2015. Vol. 79. N 9. P. 1311 – 1313 [in Russian].
33. **Kile E. O., Korchevskiy V. V., Syuy A. V.** The effect of instrumental errors of the X-ray diffractometer on the diffraction line width / Fund. Probl. Sovr. Materialoved. 2011. Vol. 8. N 4. P. 7 – 10 [in Russian].
34. **Perevalova O. B., Panin A. V.** Effect of plastic deformation on microdistortion and root-mean-square atomic displacements in the solid solution of the α -phase of low-carbon ferritic-martensitic steel / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2012. Vol. 76. N 10. P. 1257 – 1261 [in Russian].
35. **Balagurov A. M., Blagov A. E., Zanaevskina I. S., et al.** Study of the defect structure of crystalline materials based on neutron and X-ray acoustic diffractometry. Development of an X-ray acoustic method for study of mechanical deformation dynamics of crystals in-situ / Vestn. RFFI. 2015. Vol. 86. N 2. P. 85 – 89 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-62-71>

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ ИНТЕРФЕЙСА АЛМАЗ – МАТРИЦА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

© Петр Петрович Шарин^{1*}, Софья Петровна Яковлева¹,
Мария Панфиловна Акимова¹, Василий Иванович Попов²

¹ Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1; *e-mail: psharin1960@mail.ru

² Северо-Восточный федеральный Университет, Физико-технический институт, Россия; 677000, Якутск, ул. Белинского, д. 58.

*Статья поступила 20 мая 2019 г. Поступила после доработки 16 сентября 2019 г.
Принята к публикации 18 декабря 2019 г.*

Представлены результаты исследований в области проблем направленного формирования пограничных слоев алмаз – твердосплавная матрица в целях создания высокостойкого алмазного инструмента. Предложены новые подходы к синтезу алмазно-твердосплавных материалов, объединяющие металлизацию алмаза и спекание в одноэтапной технологии. Технология исключает повторный нагрев металлизированного покрытия, при котором происходит его деструкция и усиливается графитизация алмаза (эти явления ограничивают применение метода металлизации для улучшения алмазоудержания и получения высокофункциональных композитов инструментального назначения). Цель работы — анализ структурно-фазового состояния интерфейса алмаз – матрица в алмазно-твердосплавном инструменте, полученном по новой технологии, и основных факторов, определяющих уровень алмазоудержания в присутствии металлизированного покрытия. В работе использованы уникальные высокоразрешающие методы исследования. Методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа и рамановской спектроскопии исследованы элементный состав и морфологические особенности интерфейса алмаз – матрица, проведена идентификация продуктов реакции, в том числе неалмазного углерода. Показано, что введение порошка-металлизатора существенно модифицировало границы контакта и создало условия для улучшения химической и механической адгезии системы алмаз – матрица. Выявлено формирование развитой наносубмикронной шероховатости поверхности алмаза и плотное заполнение имеющихся промежутков нанотолщинными прослойками металла-инфильтрата. Многоуровневая организация высокоструктурированных элементов переходной зоны при минимальной графитизации обеспечила монолитность и прочность соединения алмаз – матрица. Изготовлены опытные и контрольные образцы алмазных карандашей, результаты испытаний которых подтвердили эффективность разработанной гибридной технологии; удельная производительность алмазного инструмента повысилась на 39 – 45 %. Получены новые фундаментально-прикладные результаты в области изучения интерфейсных зон в кристаллических многофазных системах, которые могут быть использованы для регулирования адгезионно-взаимодействия на межфазных границах и разработки высокоэффективных композиционных материалов.

Ключевые слова: алмазно-твердосплавный композит; металлизация; спекание; пропитка; алмазоудержание; адгезия; алмазный инструмент; эксплуатационные свойства.

THE USE OF HIGH-RESOLUTION METHODS OF RESEARCH IN THE DESIGN OF THE DIAMOND-MATRIX INTERFACE TO INCREASE THE DURABILITY OF THE DIAMOND TOOL

© Petr P. Sharin^{1*}, Sofia P. Yakovleva¹, Mariya P. Akimova¹, Vasily I. Popov²

¹ V. P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Oktyabrskaya 1, Yakutsk, 677980 Russia; *e-mail: psharin1960@mail.ru

² Ammosov North-Eastern Federal University, ul. Belinskogo 58, Yakutsk, 677000, Russia.

Received May 20, 2019. Revised September 16, 2019. Accepted December 18, 2019.

The results of studying fundamental and applied problems regarding the formation of boundary layers between diamond and carbide matrix are presented with the goal to develop a highly resistant diamond tool. The new approaches to the synthesis of diamond-carbide materials combining diamond metallization and sintering in a single-stage technology are presented. The developed technology eliminates the re-heating of a metallized coatings which results in their destruction and enhanced graphitization of diamond (these phenomena restrict using metallization procedure to improve diamond retention and synthesis of high-functional composites for diamond tools). The goal of the study is analysis the structural and phase state of the “diamond – carbide matrix” interface in a diamond tool obtained by the new technology and the main factors determining the level of diamond retention in the presence of a metallized coating. Unique opportunities provided by modern high-resolution methods of research were used in the study. The elemental composition and morphological features of the diamond-matrix interface were studied using the methods of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray microanalysis and Raman spectroscopy. Identification of the reaction products, including non-diamond carbon was performed. It is shown that the introduction of the powder-metallizer significantly modified the contact boundaries and provide conditions for improving the chemical and mechanical adhesion of the diamond-matrix system. The formation of the well-developed nano- and sub-microscale roughness of the diamond surface and dense filling of the existing voids with nanoscale layers of metal-infiltrate was revealed. The multilevel organization of highly structured elements of the transition zone with the minimal graphitization ensured the monolithic character and strength of the diamond-matrix bond. Comparative service tests of preproduction and control samples of diamond dressers proved the efficiency of developed hybrid technology (the specific performance of diamond tools increased by 39 – 45%). New fundamental and applied results have been obtained in the field of studying interface zones in crystalline multiphase systems that can be used to regulate adhesion phenomena at the interphase boundaries and develop highly efficient composite materials.

Keywords: diamond-carbide composite; metallization; sintering; impregnation; diamond retention; adhesion; diamond tool; performance properties.

Введение

В промышленности (строительной, металлообрабатывающей, горнодобывающей и т.д.) широко применяется алмазный инструмент. Увеличение скоростей обработки и расширение номенклатуры обрабатываемых материалов требуют повышения стойкости алмазметаллических композитов, используемых в рабочих элементах алмазного инструмента. Как известно, свойства композиционных материалов, состоящих из матричных фаз и функциональных наполнителей, определяются не только характеристиками этих основных компонент, но и строением и свойствами образующихся межфазных границ [1, 2]. В последнее время в материаловедении эти зоны называют «интерфейсными слоями» (исходя из определения интерфейса как промежуточного связующего звена между двумя элементами одной системы, с помощью которого осуществляется ее работа). Считается, что наилучший уровень контактной прочности между составляющими композита и его свойств как целого обеспечивается при сложной структурно-фазовой организации интерфейсных слоев [3]. Для композиционных алмазных материалов (КАМ) именно проблема обеспечения прочности сцепления между алмазом и матрицей по-прежнему остается наиболее острой — опыт эксплуатации алмазного инструмента показывает, что 30 – 95 % алмазных зерен удаляются из матрицы уже при обнажении приблизительно на треть диаметра [4, 5]. Слабость границ алмаз – матрица обусловлена, прежде

всего, высокой химической инертностью алмаза, не взаимодействующего с металлами, широко используемыми в качестве матричных, и не смачивающегося их расплавами. Соответственно, решение задачи повышения алмазоудержания связано с направленным воздействием на условия формирования интерфейса алмаз – матрица для улучшения механической и химической компонент адгезионной прочности. Росту механической компоненты способствует повышение твердости и прочности матрицы, поэтому связующее для алмазных композитов совершенствуют, как показывает мировая практика, за счет использования порошков твердых сплавов. Для увеличения химической адгезии перспективен метод металлизации — предварительного нанесения на алмазные частицы тонкого слоя карбидообразующих металлов, имеющих адгезию и к алмазу, и к материалу матрицы [6 – 8]. Но для КАМ с твердосплавной матрицей здесь имеются ограничения, так как повторный нагрев металлизированного покрытия (МП) при высоких температурах спекания твердосплавных порошков приводит к его деструкции, усилению графитизации алмаза и ухудшению свойств инструмента [9, 10]. Очевидно, что обеспечение прочности и сохранности МП алмазных частиц при спекании должно повысить эксплуатационные свойства алмазного инструмента. Решение этих задач предусматривает как создание новых способов синтеза твердосплавных КАМ с металлизацией алмазных частиц, так и выполнение фундамен-

тальных исследований структурно-фазового состояния образующихся металлизированных интерфейсов алмаз – матрица. Отметим, что исследования металлизации алмаза в основном направлены на разработку покрытий и идентификацию продуктов реакции; по вопросу влияния металлизации алмаза на свойства алмазного инструмента в публикациях преобладают патентные разработки. Недостаточно информации по структурно-механическим аспектам и роли МП в формировании свойств инструмента, полученного методом спекания с инфильтрацией. В области разработки новых подходов к синтезу нами предложена гибридная технология, совмещающая термодиффузионную металлизацию алмаза и вакуумное спекание по оригинальной схеме самодозируемой пропитки легкоплавким металлом в одноэтапном технологическом цикле, исключая повторный нагрев МП [11 – 13].

Цель работы — изучение условий создания адгезионно-активного МП алмазных зерен при объединении металлизации алмаза и спекания твердосплавного алмазного инструмента с пропиткой в одноэтапной технологии, анализ структурно-фазового состояния полученных интерфейсов алмаз – матрица и основных факторов, определяющих стойкость изделий с металлизированным алмазом.

Материалы, образцы и методы исследования

Подготовка образцов. Исследования проводили на четырех группах образцов алмазных правящих карандашей (табл. 1) стандартного состава (смесь порошков природного алмаза и твердого сплава) с металлизированной и неметаллизированной алмазными компонентами. Типоразмеры карандашей соответствовали ГОСТ 607–80 «Карандаши алмазные для правки шлифовальных кругов» (диаметр карандашей 10 мм). Материал основы — вольфрамо-кобальтовый порошок ВК6 (WC-6 %Co) со средним размером частиц ~0,5 мкм; характеристики алмазного наполнителя приведены в табл. 1. Образцы изготавливали методом спекания с пропиткой медью, тра-

диционно применяемой в серийном производстве карандашей. Ввиду плохой смачиваемости алмаза расплавом меди и слабой адгезии между ними при изготовлении КАМ с медным инфильтратом вводят улучшающие адгезию небольшие добавки хрома [14, 15]. Поскольку хром как карбидообразующий элемент применяется также при металлизации алмаза [6, 16], для создания МП был выбран порошок хрома (размер частиц основной фракции 0,5 – 1,5 мкм). При этом в зависимости от крупности алмазных зерен использовали два разных технологических приема. Менее крупные частицы алмаза с помощью пластификатора обволакивали порошком хрома и размещали в твердосплавной шихте в три слоя, как показано на рис. 1, а (правящие карандаши ПКМ-1). В случае крупнозернистого алмаза его зерна обрачивали медной фольгой с предварительно засыпанным в нее порошком хрома и укладывали их вдоль оси карандаша (рис. 1, б) — образцы ПКМ-2. Благодаря такому техническому приему создаются не только благоприятные условия для металлизации поверхности алмаза хромом в процессе спекания, но и предотвращается приводящее к каталитической графитизации алмаза его контактное взаимодействие с активным к углероду компонентом твердосплавной порошковой смеси — кобальтом, который при этом не образует стойких химических соединений с углеродом.

Для проведения сравнительных испытаний были изготовлены однотипные с экспериментальными контрольные карандаши без металлизирования алмазной компоненты: образцы ПК-1 и образцы ПК-2 (алмазное сырье взято из тех же партий, что и для карандашей с металлизацией алмаза). Ячейки для спекания контрольных карандашей снаряжали по показанным на рис. 1 схемам, но без создания условий для металлизации. Количество карандашей во всех группах — по 3 единицы. Спекание проводили по предложенной гибридной технологии [11 – 13] после прессования алмазосодержащей шихты в брикет при нагрузке 20 кН; температурно-временной режим соответствовал типичной циклограмме работы вакуумной печи при спекании с пропиткой медью алмазных инструментов с твердосплавной

Таблица 1. Маркировка и характеристики изготовленных алмазных правящих карандашей

Table 1. Marking and characteristics of the manufactured samples of the diamond dressers

Образец правящего карандаша	Типоразмер карандаша (ГОСТ 607–80)	Количество и расположение алмазных зерен в карандаше	Характеристика алмазного наполнителя		
			Группа, подгруппа, тип сырья	Масса алмаза в образце, кар	Средняя масса одного зерна, кар
ПКМ-1 (металлизация без фольги)	3908-0081, тип 02	48 зерен уложены в три слоя по 16 шт.	XV, «а-2», тип 1	~1,0	0,021
ПК-1 (контрольный)					
ПКМ-2 (металлизация с фольгой)	3908-0054, тип 01	Пять зерен вдоль оси	XVI, «а-1», тип 1	~1,0	0,21
ПК-2 (контрольный)					

матрицей (максимальная температура нагрева 1100 °С). В отличие от известных схем пропитки, в разработанной технологии легкоплавкий металл располагают не сверху, а под брикетом (см. рис. 1). При нагреве расплав под действием эффекта смачивания и сил капиллярного натяжения поднимается вверх, заполняя микропоры. После пропитки всего объема брикета капиллярный эффект исчезает, инфильтрация прекращается самопроизвольно (соответственно, исключается недостаток традиционных технологий пропитки, связанный с корректировкой количества пропитывающего металла). Спекание завершали охлаждением вакуумной печи до комнатной температуры.

Методы исследования. Изучение структуры и химического состава промежуточной зоны алмаз — матрица проводили на поверхностях износа, образовавшихся при испытании карандашей. Исследования методами РЭМ и микрорентгено-спектральный анализ выполняли с помощью приборов ТМ3030 (HITACHI, Япония) и JSM-6480LV (JEOL, Япония). Для определения продуктов полиморфного превращения алмаз — графит и их пространственного распределения использовали рамановский спектрометр и конфокальный оптический микроскоп, входящие в измерительный комплекс NT-MDT NTEGRA Spectra (Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). Получены прицельные изображения рамановских спектров, определено пространственное расположение графитных образований. В рамановском спектрометре для возбуждения спектра комбинационного рассеяния применяется излучение второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) инфракрасного полупроводникового лазера LCM-S-111 мощностью около 7,12 мВт. Для измерений использовали дифракционную решетку с плотностью 600 штр/мм, благодаря чему получили спектры с разрешением 2 см^{-1} . Конфокальная оптическая система спектрометра с возможностью фокусировки луча лазера в пятно диаметром до 0,4 мкм позволила провести картирование с сопоставимым пространственным разрешением. Спектрометр настраивали на полосы в интервалах $1554 - 1632 \text{ см}^{-1}$ и $2633 - 2746 \text{ см}^{-1}$, соответствующих характерным полосам графита G (1580 см^{-1}) и G1 или 2D (2700 см^{-1}). Картирование выполняли с шагом 0,5 или 1,0 мкм на участках $50 \times 50 \text{ мкм}^2$.

Исходные поверхности образцов алмаза изучали с помощью атомно-силового микроскопа, также входящего в состав комплекса NT-MDT INTEGRA Spectra. Для получения и анализа изображений применяли режим работы с модуляцией кантилевера за счет направленной силы, равной 2,8 Н/м. Радиус кривизны кантилевера со-

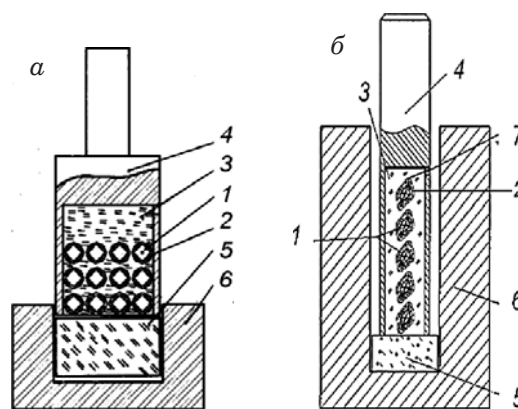


Рис. 1. Схемы сборки алмазных правящих карандашей ПКМ-1 (а) и ПКМ-2 (б): 1 — алмазные зерна; 2 — порошок-металлизатор (хром); 3 — брикет порошка ВК6; 4 — стальной корпус; 5 — брикет порошка меди; 6 — керамическая или графитовая лодочка; 7 — медная фольга

Fig. 1. Assembly diagrams of diamond dressers marked as DDM-1 (a) and DDM-2 (b): 1 — diamond grains; 2 — powder for metallization (chrome); 3 — carbide powder briquette; 4 — steel case; 5 — copper powder briquette; 6 — ceramic or graphite sintering boat; 7 — copper foil

ставлял 10 нм, резонансная частота — 70 – 80 кГц.

Обсуждение результатов

Известно, что теоретические исследования в области спекания многокомпонентных порошковых материалов существенно отстают от эмпирических, что обусловлено существованием и взаимодействием целого ряда сложноучитываемых факторов. Несмотря на значительное количество публикаций, большинство вопросов остаются дискуссионными и требуют подробного изучения. Это касается исследования межфазных границ раздела алмаз — матрица. До недавнего времени проведение экспериментальных исследований межфазных границ вызывало определенные трудности, обусловленные необходимостью использования высокоразрешающих поверхностно-чувствительных методов (рис. 2). В данной работе возможности таких методов реализованы для изучения структурно-фазовой организации и морфологических особенностей интерфейсов алмаз — матрица, в том числе с получением 3D-изображений; интерпретацию данных проводили с учетом известной физикохимии явлений.

Структурно-фазовое состояние интерфейса алмаз — матрица. Как видно на рис. 2, а, при шлифовании из-за разницы скоростей износа тела матрицы и алмазной составляющей в месте их контакта образуется значительный перепад высот, существенно ограничивающий возможности получения достаточно четких изображений методами световой микроскопии даже при сравнительно небольших увеличениях. Тем не менее

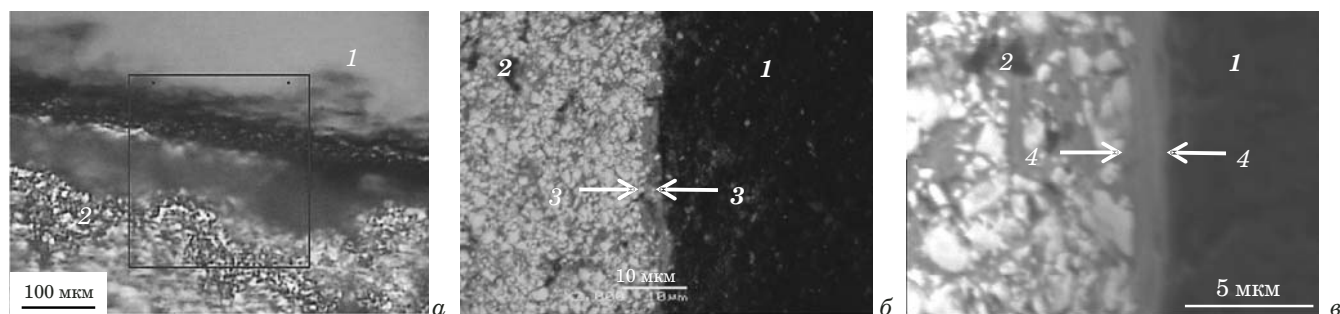


Рис. 2. Световое изображение интерфейсной зоны алмаз – матрица карандаша ПКМ-1 (а) и РЭМ-изображения (режим обратно рассеянных электронов) аналогичных зон карандашей ПК-2 (б) и ПКМ-2 (в): 1 — алмаз; 2 — твердосплавная матрица

Fig. 2. The light image of the diamond-matrix interface area of DDM-1 diamond dresser (а) and SEM images (backscattered electron mode) of similar zones of DD-2 diamond dresser (б) and DDM-2 diamond dresser (с): 1 — diamond, 2 — carbide matrix

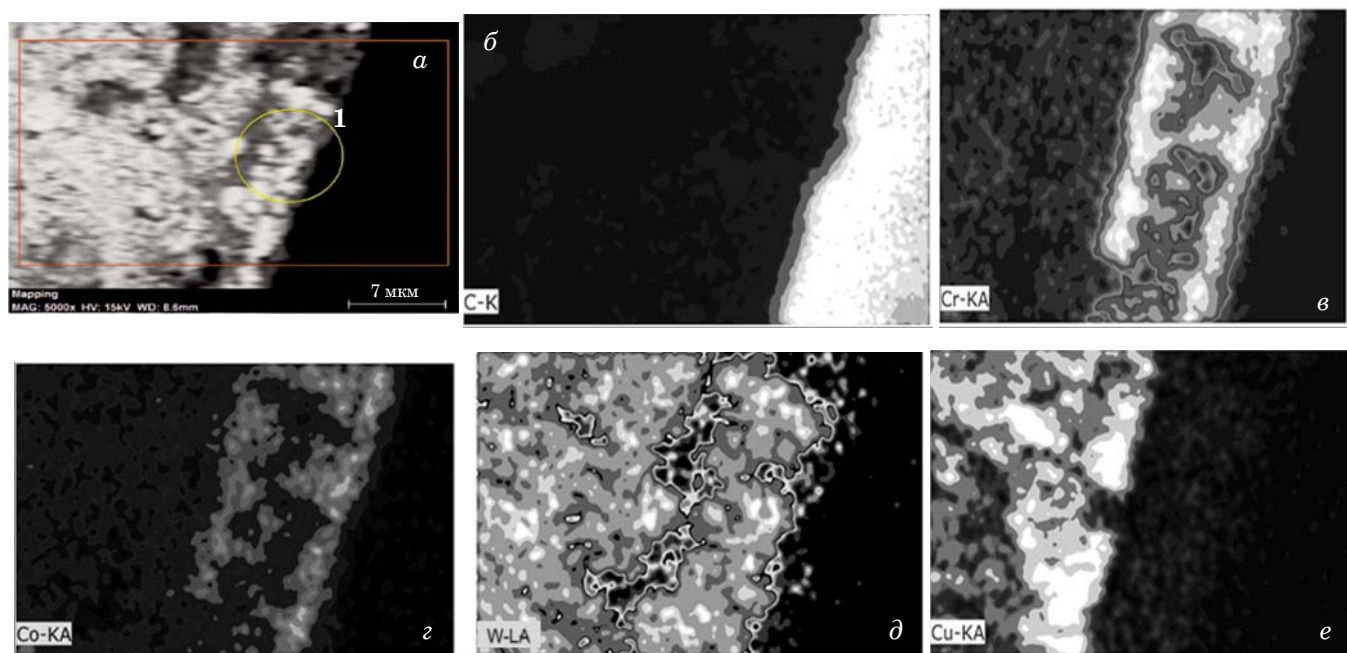


Рис. 3. РЭМ-изображение интерфейсной зоны алмаз – матрица опытного карандаша ПКМ-1 (а — режим обратно рассеянных электронов) и карты распределения на ней углерода (б), хрома (в), кобальта (г), вольфрама (д), меди (е)

Fig. 3. SEM image of the diamond-matrix interface area of DDM-1 diamond dresser (а — BCE mode) and the maps of the elements distribution: carbon (б), chromium (в), cobalt (г), tungsten (е), copper (ф)

заметно, что образовавшийся интерфейсный слой плотно охватывает поверхность алмаза. Применение РЭМ (см. рис. 2, б, в) позволило выявить идентичность матричных структур контрольного и металлизированного образцов правящих карандашей и различия в строении их интерфейсных зон: между стрелками 3 (см. рис. 2, б) — прослойка медного инфильтрата: между стрелками 4 присутствует МП (см. рис. 2, в). Видно, что в контрольном образце медный инфильтрат достаточно плотно сопряжен с неровной и шероховатой поверхностью алмаза (см. рис. 2, б), обеспечивая механическое защемление алмаза материалом матрицы. Вместе с тем мак-

рошероховатость незащищенного МП алмаза образуется за счет его высокотемпературной деструкции, глубокое проникновение которой ухудшает локальную прочность приповерхностных участков алмаза. Напротив, профиль металлизированного алмаза выглядит гладким (см. рис. 2, в). (Более подробно формирование шероховатости алмаза при спекании будет рассмотрено ниже.)

Картирование и анализ локального элементного состава позволили получить дополнительную информацию об особенностях и размерах пограничных слоев алмаз – матрица опытных карандашей с учетом условий металлизации. На

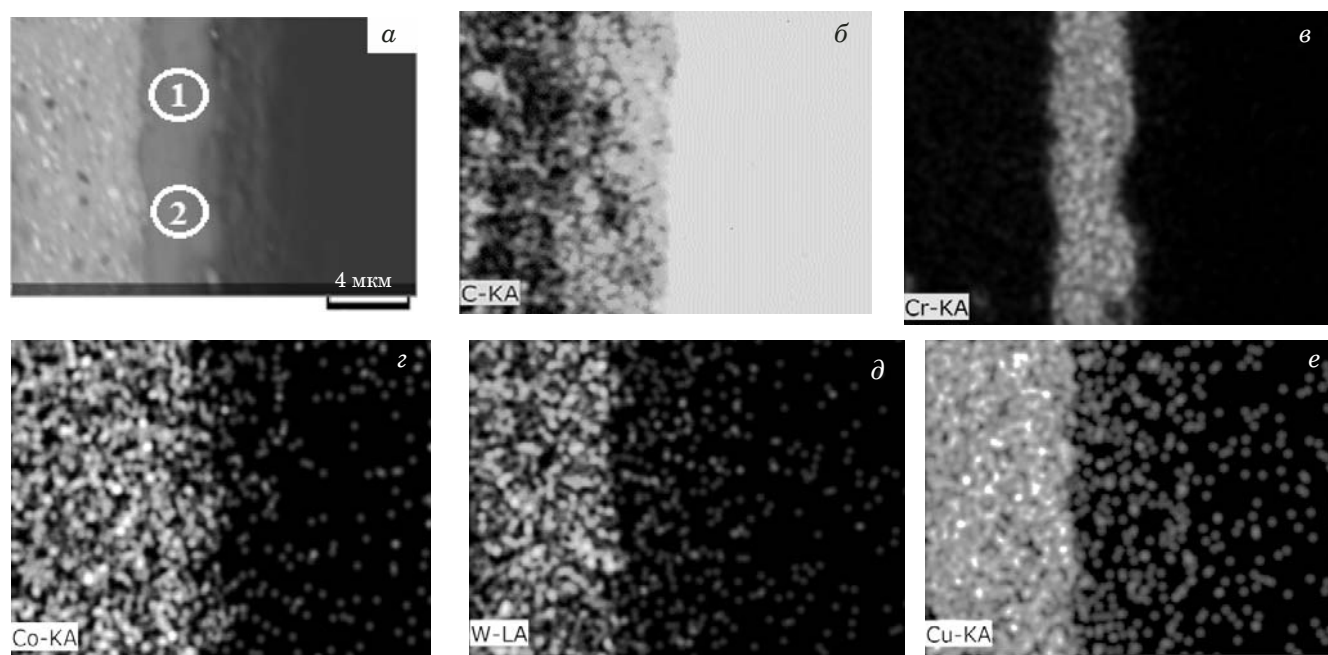


Рис. 4. РЭМ-изображение интерфейсной зоны алмаз – матрица опытного карандаша ПКМ-2 (а — режим обратно рассеянных электронов) и карты распределения на ней углерода (б), хрома (в), кобальта (г), вольфрама (д), меди (е)

Fig. 4. SEM image of the diamond-matrix interface of DDM-2 diamond dresser (а — BCE mode) and maps of the element distribution: carbon (b), chromium (c), cobalt (d), tungsten (e), copper (f)

рис. 3, а представлен участок интерфейса алмаз – матрица опытного карандаша ПКМ-1, плотно сцепленный с алмазом и имеющий толщину около 6 – 9 мкм, что можно определить по карте распределения хрома (рис. 3, в). В табл. 2 приведен элементный состав участка, ограниченного окружностью 1 на рис. 3, а. Присутствие в интерфейсной зоне всех основных элементов матрицы свидетельствует о достаточно интенсивном массопереносе при заданных в эксперименте условиях спекания (без экранирующей фольги). Можно отметить, что светлые зерна карбида вольфрама механически внедрились в хромовую оболочку, сформировавшуюся на этапе прессования шихты в брикет, но не соприкоснулись с поверхностью алмаза, что видно на рис. 3, а. Карта распределения вольфрама (рис. 3, д) подтверждает это. На рис. 3, б четко обозначен контур алмаза и заметна узкая полоса углерода, повторяющая контуры алмаза. Ее меньшая ин-

тенсивность указывает на связанное состояние углерода. Это обстоятельство в совокупности с картиной распределения хрома (см. рис. 3, в), также повторяющего контур алмаза, подтверждает образование на его поверхности МП субмикронной толщины. Распределение меди (рис. 3, е) показывает, что жидкая медь, пропитав твердосплавную шихту и практически остановившись на границе интерфейса, в некотором количестве присутствует в нем. Таким образом, промежуточная зона алмаз – матрица в карандашах ПКМ-1 образована преимущественно фазами хрома, карбида хрома, карбида вольфрама и меди; непосредственно к алмазу прилегает хром-карбидное МП субмикронной толщины.

В отличие от образцов ПКМ-1, в карандашах ПКМ-2 толщина МП составляет 1 – 3 мкм (рис. 4), а содержание хрома значительно выше — до 83,16 % (см. табл. 2), что отвечает теоретическому (расчетному) значению карбида хрома

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа интерфейсных зон алмаз – матрица опытных правящих карандашей

Table 2. The results of the X-ray microanalysis of diamond-matrix interface zones of the pilot diamond dressers

Объект и область замера	Элементный состав, масс. %				
	Cr	C	Co	Cu	W
Образец ПКМ-1, обл. 1 (см. рис. 3, а)	17,11	42,57	10,33	1,97	26,11
Образец ПКМ-2, обл. 1 (см. рис. 4, а)	81,89	13,74	3,09	1,28	0,00
Образец ПКМ-2, обл. 2 (см. рис. 4, а)	83,16	9,83	4,17	2,78	0,06

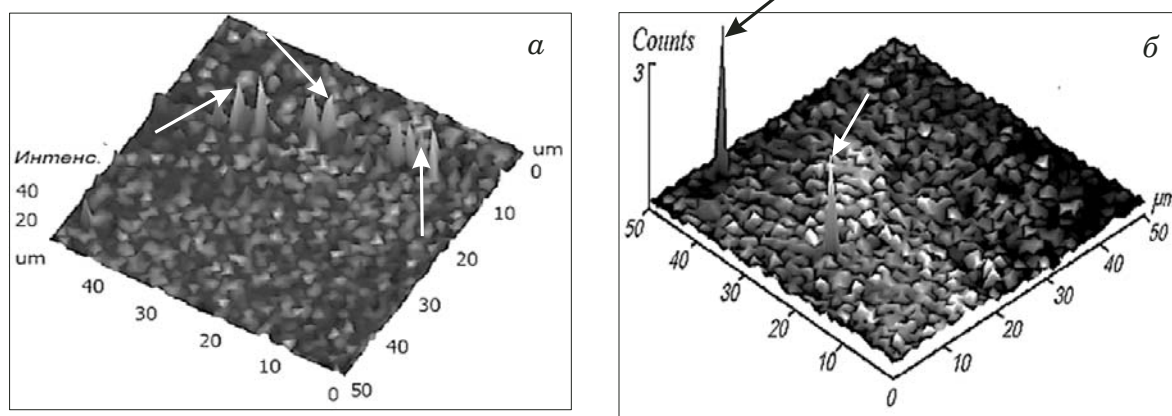


Рис. 5. Трехмерные карты рамановских спектров графитных образований (показаны стрелками) в интерфейсной зоне алмаз – матрица правящих карандашей ПКМ-1(а) и ПКМ-2 (б)

Fig. 5. Three-dimensional maps of the Raman spectra of graphite formations (shown by arrows) in the zone of diamond-matrix interface of DDM-1 (a) and DDM-2 diamond dressers (b)

Cr_3C_2 . Важно, что Cr_3C_2 устойчив к растворению в меди, но хорошо смачивается ею [17]; это подтверждается результатами микроанализа, выявляющими содержание меди в МП (см. табл. 2, рис. 4, е). В соответствии с диаграммой состояния Cr – Cu определенное количество чистого хрома при температуре пропитки растворяется в меди; в ходе последующего охлаждения до $\sim 1075^\circ\text{C}$ образовавшаяся жидкая фаза кристаллизуется в более прочный по сравнению с медью эвтектический или близкий к эвтектике сплав хрома и меди. Присутствие прочных и пластичных фаз в составе МП должно улучшить эксплуатационные показатели опытного инструмента — известно, что промежуточные слои алмаз – матрица высокоресурсных КАМ с хорошим алмазоудержанием должны сочетать альтернативные физико-механические свойства (при высокой прочности иметь некоторый уровень пластичности) [2, 18]. Рентгеновские точечные сигналы от кобальта, вольфрама и меди на алмазе (см. рис. 4, з – е) обусловлены переносом этих элементов на его поверхность при шлифовании. Таким образом, металлизация алмаза хромом обеспечила получение МП и монолитного контакта алмаз – матрица при спекании образцов ПКМ-1 и ПКМ-2, при этом фазовые переходы и химические реакции при металлизации в условиях замкнутого объема медной фольги сформировали более совершенное МП и более высокоструктурированный интерфейсный слой. Для обоих типов опытного алмазного инструмента справедливо будет ожидать повышения удерживающей способности матрицы по сравнению с матрицей контрольных образцов.

Уровень развития графитизации на контакте алмаз – твердосплавная матрица при металлизации алмазной компоненты. Извест-

но, что процесс металлизации алмаза представляет собой его взаимодействие с химически активными по отношению к углероду металлами, включающее стадию каталитического превращения алмаза в графит (аллотропные превращения углерода в присутствии химически активных к углероду сред рассмотрены, например, в работах [19, 20]). При этом прочность интерфейса алмаз – матрица максимальна при отсутствии графитовой прослойки. Для изучения имеющихся графитных образований, их морфологии, расположения и распределения проведена съемка рамановских спектров промежуточных зон алмаз – матрица экспериментальных карандашей. Известно, что спектроскопия комбинационного рассеяния света на сегодня является наиболее эффективным методом идентификации структурно-фазового состояния углерода и широко используется для аттестации различных аллотропных форм углерода — от графена до алмазоподобных пленок [21, 22].

На рис. 5, а видно, что в образце ПКМ-1 графит выявляется в виде одиночных включений микронной размерности. Для карандаша ПКМ-2 (рис. 5, б) рамановский сигнал на G- и G1-полосах графита не превышает сигнала от шума, что указывает на практическое отсутствие графита в зоне алмаз – матрица при металлизации с фольгой. Соответственно, все опытные карандаши должны продемонстрировать достаточно высокий уровень прочности контактов алмаз – матрица.

Изменение поверхности алмаза при спекании. Рассматривая другие особенности формирования промежуточной зоны алмаз – матрица с МП, необходимо отметить, что упоминавшиеся выше процессы взаимодействия алмаза с химически активными по отношению к углероду

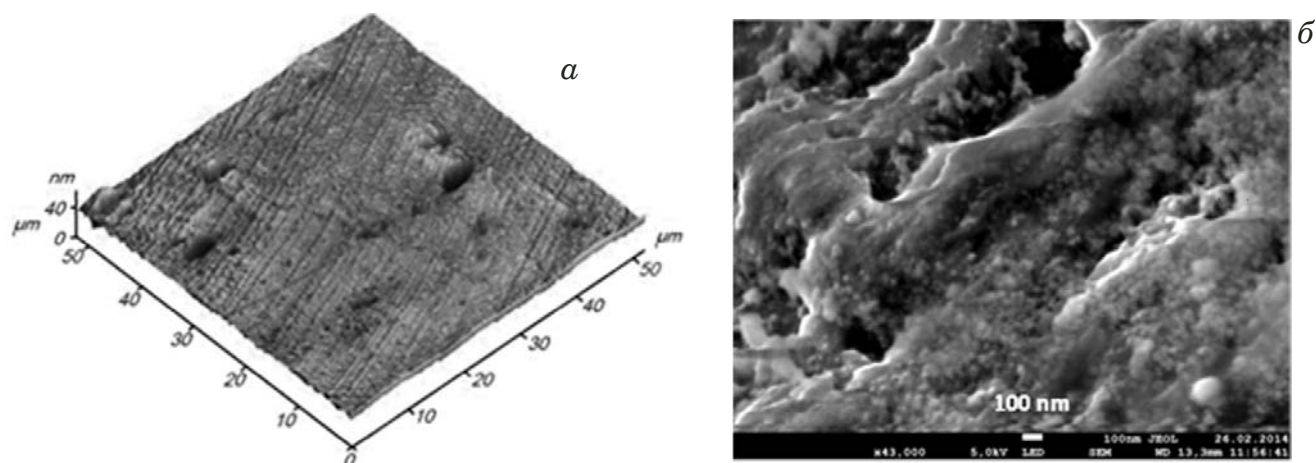


Рис. 6. Трехмерное АСМ-изображение участка поверхности одного из кристаллов алмаза в исходном состоянии (а) и РЭМ-изображение участка поверхности алмаза после спекания с металлизацией (б) [23]

Fig. 6. Three-dimensional AFM image of the surface of one of the diamond crystals in the initial state (a) and SEM image of the diamond surface area after sintering with metallization (b) [23]

металлами по сути представляют собой термохимическое травление алмазной поверхности и повышают уровень ее шероховатости. Это хорошо видно на рис. 6, на котором представлены изображения поверхности алмаза в исходном до спекания состоянии и после рекуперации из спеканного композита (химической промывкой в «царской водке») [23]. Развитая шероховатость способствует механической адгезии (медь сплошным образом заполняет микро-, субмикро- и наноразмерные неровности возникшего рельефа поверхности алмаза). Рост механической адгезии также обусловлен преимуществами схемы самодозируемой пропитки, обеспечивающей плотное заполнение образцов металлом-инфильтратом.

Таким образом, с применением современных высокоразрешающих методов исследования получено экспериментальное подтверждение формирования и сохранения МП при использовании предложенных новых технологических подходов к созданию алмазно-твердосплавного инструмента. В соответствии с положениями работы [3] высокоструктурированная организация интерфейсной зоны, образовавшейся в присутствии МП, обеспечила монолитность и прочность соединения алмаз – матрица. Это подтвердили результаты сравнительных испытаний эксплуатационных свойств опытных и контрольных правящих карандашей: удельная производительность карандашей ПКМ-1 и ПКМ-2 превзошла аналогичный показатель карандашей ПК-1 и ПК-2 на ~39 и ~45 % соответственно. По абсолютным значениям удельная производительность опытных карандашей выше требований ГОСТ 607–80 практически в два раза.

Предложенные технологические приемы являются основой для разработки системного под-

хода к конструированию высокоэффективных алмазометаллических материалов с прогнозируемым уровнем свойств.

Заключение

Применение современных высокоразрешающих методов для исследования строения интерфейса алмаз – матрица показало, что при использовании разработанной новой технологии, совмещающей металлизацию алмаза со спеканием, обеспечивают получение и сохранение адгезионно-активного металлизированного покрытия в процессе синтеза алмазно-твердосплавных инструментов. Установлены структурно-фазовые особенности сформировавшегося интерфейсного слоя и исследованы основные факторы, обусловившие улучшение химической и механической адгезии между алмазом и матрицей. Удельная производительность опытного алмазного инструмента выше, чем изготовленных без металлизации алмаза контрольных правящих карандашей, на 39 – 45 %. Полученные результаты могут быть использованы при разработке научных основ и в практике синтеза алмазных инструментальных композитов, а также для регулирования адгезионного взаимодействия на межфазных границах при создании новых высокоэффективных композиционных материалов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в рамках Программ ФНИ государственных академий наук, УНП 0378-2018-0006.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев Б. В., Кондращенко В. И., Маслов Б. П., Файвусович А. С. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства. — М.: Научный мир, 2006. — 560 с.
2. Balasubramanian M. Composite Materials and Processing. — Florida: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014. — 598 p.
3. Панин В. Е. Физическая мезомеханика материалов. Т. 1. — Томск: Издательский дом ТГУ, 2015. — 462 с.
4. Инструменты из сверхтвердых материалов. — М.: Машиностроение, 2005. — 555 с.
5. Hsieh Y. Z., Lin S. T. Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices / Materials Chemistry and Physics. 2001. Vol. 72. N 2. P 121 – 125.
6. Исонкин А. М., Богданов Р. К. Влияние металлизации алмазов на показатели работоспособности буровых коронок / Научные труды ДонНТУ. Горно-геологическая серия. 2011. № 14(181). С. 158 – 163.
7. Margaritis D.-P. Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds. — UK: University of Nottingham, 2003. — 345 p.
8. Schubert T., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Materials Science and Engineering. 2008. Vol. 475. N 1 – 2. P 39 – 44.
9. Яхутлов М. М., Карамурзов Б. С., Беров З. Ж. и др. Направленное формирование межфазной границы алмаз – матрица с использованием нанопокровов / Изв. Кабард.-Балкар. госуниверситета. 2011. Т. 1. № 4. С. 23 – 25.
10. Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L., Cui Y. S., Wang Y. A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials / Mater. Lett. 2004. Vol. 58. N 1 – 2. P 146 – 149.
11. Пат. 2478455 РФ, МПК B22F7/08, B24D3/10. Способ изготовления алмазных инструментов / Шарин П. П., Лебедев М. П., Гоголев В. Е. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИФТПС СО РАН. — № 2012104802/02; заявл. 10.02.2012; опубл. 04.10.2013. Бюл. № 10.
12. Пат. 2580264 РФ, МПК B22F3/16; B22F3/26; B22F3/093; C22C26/00. Способ пропитки алмазосодержащих брикетов легкоплавкими металлами и сплавами / Шарин П. П., Лебедев М. П., Яковлева С. П. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИФТПС СО РАН. — № 2014138079/02; заявл. 19.09.2014; опубл. 04.10.2016. Бюл. № 10.
13. Пат. 2607393C1 РФ, МПК C22C 26/00; B22F 3/16; B22F 3/26; B24D 3/06. Способ получения композиционной алмазосодержащей матрицы с повышенным алмазоудержанием на основе твердосплавных порошковых смесей / Шарин П. П., Никитин Г. М., Лебедев М. П. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИФТПС СО РАН. — № 2015132568; заявл. 04.08.2015; опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
14. Schubert T., Ciupinski L., Zielinski W., Michalski A., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink application / Scripta Materialia. 2008. Vol. 58. Issue 4. P 263 – 266.
15. Hamid Z. A., Moustafa S. F., Morsy F. A., Khalifa N. A. A., Mouez F. A. Fabrication and characterization copper/diamond composites for heat sink application using powder metallurgy / Natural Science. 2011. Vol. 3. N 11. P 936 – 947.
16. Tillmann W., Tolan M., Lopes-Dias N. F., Zimpel M., Ferreira M., Paulus M. Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools / Proc. of the International Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM). Vol. 3. — Bochum, Germany, 2015. P 21 – 30.
17. Анчаров А. И., Аульченко В. М., Баринаева А. П. и др. Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — 424 с.
18. Чичинадзе А. В., Берлинер Э. М., Браун Э. Д. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника). — М.: Машиностроение, 2003. — 576 с.
19. Ножкина А. В., Костиков В. И., Клюев Ю. А. и др. Структурные превращения в алмазах при термических воздействиях / Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 5. С. 52 – 56.
20. Rommel D., Scherm F., Kuttner C., Glatzel U. Direct metal deposition of abrasive tracks — Potentials concerning geometry and materials / Surface and Coat Technology. 2016. Vol. 291. P 62 – 69.
21. Handbook of Raman Spectroscopy. Chapter 2. — NY – Basel: Marsel Dekker, 2001. P 863 – 917.
22. Тихомиров С. В., Кимстач Т. Б. Спектроскопия комбинационного рассеяния — перспективный метод исследования углеродных наноматериалов / Аналитика. 2011. № 1. С. 28 – 32.
23. Шарин П. П., Яковлева С. П., Гоголев В. Е., Васильева М. И. Структурная организация высокоизносостойких алмазосодержащих композитов на основе твердосплавных порошков, полученных методом спекания с пропиткой медью / Перспективные материалы. 2015. № 6. С. 66 – 77.

REFERENCES

1. Gusev B. V., Kondrashchenko V. I., Maslov B. P., Faivusovich A. S. Formation of composite materials structure and their properties. — Moscow: Nauchnyi mir, 2006. — 560 p. [in Russian].
2. Balasubramanian M. Composite Materials and Processing. — Florida: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014. — 598 p.
3. Panin V. E. Physical mesomechanics of materials. Vol. 1. — Tomsk: Izd. dom TGU, 2015. — 462 p. [in Russian].
4. Tools from superhard materials. — Moscow: Mashinostroenie, 2005. — 555 p. [in Russian].
5. Hsieh Y. Z., Lin S. T. Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices / Materials Chemistry and Physics. 2001. Vol. 72. N 2. P 121 – 125.
6. Isonkin A. M., Bogdanov R. K. The effect of diamond metalization on the drill bits performance / Nauch. Tr. DonNTU. Gorno-Geol. Ser. 2011. N 14(181). P 158 – 163 [in Russian].
7. Margaritis D.-P. Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds. — UK: University of Nottingham, 2003. — 345 p.
8. Schubert T., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Materials Science and Engineering. 2008. Vol. 475. N 1 – 2. P 39 – 44.
9. Yakhutlov M. M., Karamurзов B. S., Berov Z. Zh., et al. Directional formation of the diamond – matrix interface using nanocoatings / Izv. Kabard.-Balkar. Gos. Univ. 2011. Vol. 1. N 4. P 23 – 25 [in Russian].
10. Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L., Cui Y. S., Wang Y. A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials / Mater. Lett. 2004. Vol. 58. N 1 – 2. P 146 – 149.
11. RF Pat. 2478455, MPK B22F7/08; B24D3/10. The method of diamond tools manufacturing / Sharin P. P., Lebedev M. P., Gogolev V. E. Applicant and owner FGBUN Institut fiziko-tekh-nicheskikh problem Severa SO RAN. — N 2012104802/02; appl. 10.02.2012; publ. 10.04.2013. Byull. N 10 [in Russian].
12. RF Pat. 2580264, MPK B22F3/16; B22F3/26; B22F3/093; C22C26/00. The method of diamond-containing briquettes impregnation with low-melting metals and alloys / Sharin P. P., Lebedev M. P., Yakovleva S. P., et al. Applicant and owner FGBUN Institut fiziko-tekh-nicheskikh problem Severa SO RAN. — N 2014138079/02; appl. 19.09.2014; publ. 10.04.2016. Byull. N 10 [in Russian].
13. RF Pat. RU 2 607 393 C1A, MPK C22C 26/00; B22F 3/16; B22F 3/26; B24D 3/06. The method for producing a composite diamond-containing matrix based on carbide powder mixtures with increased diamond retention / Sharin P. P., Nikitin G. M., Lebedev M. P., et al. Applicant and owner FGBUN Institut fiziko-tekh-nicheskikh problem Severa SO RAN. — N 2015132568; appl. 04.08.2015; publ. 10.01.2017. Byull. N 1 [in Russian].

14. **Schubert T., Ciupinski L., Zielinski W., Michalski A., Weißgärber T., Kieback B.** Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink application / *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 58. Issue 4. P. 263 – 266.
15. **Hamid Z. A., Moustafa S. F., Morsy F. A., Khalifa N. A. A., Mouez F. A.** Fabrication and characterization copper/diamond composites for heat sink application using powder metallurgy / *Natural Science*. 2011. Vol. 3. N 11. P. 936 – 947.
16. **Tillmann W., Tolan M., Lopes-Dias N. F., Zimpel M., Ferreira M., Paulus M.** Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools / *Proc. of the International Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM)*. Vol. 3. — Bochum, Germany, 2015. P. 21 – 30.
17. **Ancharov A. I., Aulchenko V. M., Barinova A. P., et al.** Mechanocomposites — precursors for creating materials with new properties. — Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2010. — 424 p. [in Russian].
18. **Chichinadze A. V., Berliner E. M., Braun E. D.** Friction, wear and lubrication (tribology and tribo-engineering). — Moscow: Mashinostroenie, 2003. — 576 p. [in Russian].
19. **Nozhkina A. V., Kostikov V. I., Klyuev Yu. A., et al.** Structural transformations in diamonds under thermal effects / *Izv. Vuzov. Ser. Khimiya Khim. Tekhnol.* — 2013. Vol. 56. N 5. P. 52 – 56 [in Russian].
20. **Rommel D., Scherm F., Kuttner C., Glatzel U.** Direct metal deposition of abrasive tracks — Potentials concerning geometry and materials / *Surface and Coat Technology*. 2016. Vol. 291. P. 62 – 69.
21. *Handbook of Raman Spectroscopy. Chapter 2.* — NY – Basel: Marsel Dekker, 2001. P. 863 – 917.
22. **Tikhomirov S. V., Kimstach T. B.** Raman spectroscopy — a promising method for the study of carbon nanomaterials / *Analitika*. 2011. N 1. P. 28 – 32 [in Russian].
23. **Sharin P. P., Yakovleva S. P., Gogolev V. E., Vasilyeva M. I.** Structural organization of highly wear-resistant diamond-containing composites based on carbide powders obtained by sintering with copper impregnation / *Perspekt. Mater.* 2015. N 6. P. 66 – 77 [in Russian].

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification. Laboratory accreditation



WMD 2020

MESSAGE FROM THE BIPM AND BIML DIRECTORS
WORLD METROLOGY DAY — 20th MAY 2020



Martin Milton
Director of the BIPM



Anthony Donnellan
Director of the BIML

MEASUREMENTS FOR GLOBAL TRADE

Have you ever wondered how many products and services are traded across the world, or considered how much energy crosses borders as either electricity or gas? You may not be aware of the exact amounts and take measurements for granted, putting trust in what manufacturers, transporters and governments do to ensure fairness and safety in the trade and transport of commodities.

Fortunately, international systems have been established to provide the necessary assurance and confidence that these measurements are accurate, and that they are a sound basis for global trade.

According to the World Trade Organization (WTO)¹, the global trade of products was a record US\$ 19.67 trillion in 2018. Considering that the price of a significant proportion of the global trade of products is determined using legal units of measurement, it becomes clear that metrology plays a huge — and indeed critical — role in global trade.

Technical regulations and standards are adopted by governments to protect both producers and consumers at national and international levels. The Organisation for Economic Co-operation and

Development (OECD) estimates that about 80% of global trade is affected by standards or regulations. A sound measurement system must be in place, so that the application of standards and regulations does not become a technical barrier to trade (TBT) which would lead to increased costs, inhibit the free flow of goods, or require repeated testing.

Trust in the assessment of conformity against specifications reduces costs and increases confidence for businesses and consumers; this is underpinned by the strong and effective worldwide metrology system.

We all depend on items that are transported to us, either from a store nearby or from a country on the other side of the world. Accurate measurements ensure that the goods and services we need are delivered safely and reliably.

As Directors of the International Bureau of Legal Metrology (BIML) and the International Bureau of Weights and Measures (BIPM), we work actively to elevate the importance of the role that measurement plays in global trade to ensure fairness, confidence, and protection of both the producer and consumer.

¹ https://www.wto.org/english/res_e/statis_e/wts2019_e/wts19_toc_e.htm

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-73-78>

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТА ФРАМИЦЕТИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ «ФРАМИДЕКС» МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© Дильшодбек Давронбекович Гаппаров^{1*}, Зулайхо Асаналиевна Сманова¹, Юрий Валерьевич Тимченко², Андрей Владимирович Пирогов²

¹ Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Узбекистан, 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4; *e-mail: d.d.gapparov@mail.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1.

*Статья поступила 22 апреля 2020 г. Поступила после доработки 22 апреля 2020 г.
Принята к публикации 22 апреля 2020 г.*

Разработан способ определения фрамицетина сульфата в препарате «Фрамидекс» (капли глазные и ушные) методом ВЭЖХ-УФ ($\lambda = 365$ нм) с применением 2,4-динитрофторбензола в качестве дериватизирующего агента. Приведены характеристики аналитических методик, определяемые в целях их валидации, и соответствующие критерии пригодности валидируемых методик, предназначенных для контроля качества лекарственных средств (фармацевтических субстанций и лекарственных препаратов). По результатам внутрилабораторного эксперимента по валидационной оценке метода по таким параметрам, как специфичность, предел определения, линейность (коэффициент корреляции — не менее 0,99), правильность (среднее значение — 97,5 – 102,5 %; коэффициент вариации — не более 2,0 %; доверительный диапазон должен включать 100 % значений), сходимость (коэффициент вариации — не более 1,5 %), промежуточная прецизионность (коэффициент вариации — не более 1,5 %), было установлено, что полученные значения метрологических характеристик не превышают валидационных критериев и разработанная методика удовлетворяет всем общеизвестным требованиям GMP (Good Manufacturing Practice).

Ключевые слова: сульфат фрамицетина; ВЭЖХ; «Фрамидекс» капли глазные и ушные; валидация.

VALIDATION OF THE FRAMYCETIN SULFATE DETERMINATION TECHNIQUE BY HPLC IN A FRAMIDEX MEDICINAL PREPARATION

© Dilshodbek D. Gapparov^{1*}, Zulaikho A. Smanova¹, Yuri V. Timchenko², Andrey V. Pirogov²

¹ National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 4 Universitetskaya ul., Tashkent, 100174, Republic of Uzbekistan; *e-mail: d.d.gapparov@mail.ru

² M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.

Received April 22, 2020. Revised April 22, 2020. Accepted April 22, 2020.

A method for determination of framycetin sulfate in a Framidex preparation (eye and ear drops) by HPLC-UV ($\lambda = 365$ nm) using 2, 4-dinitrofluorobenzene as a derivatizing agent has been developed. The characteristics of analytical methods determined for the purpose of their validation and relevant criteria for the validity of validated methods with the goal of the quality control of drugs (pharmaceutical substances and drugs) are presented. According to the results of an intralaboratory experiment on the validation assessment of the method by the parameters of the specificity, limit of determination (LOD), linearity, precision and laboratory accuracy, it is shown that the LOD decreases by an order of magnitude, the correlation coefficient is not less than 0.99 correctness (average value — 97.5 – 102.5%; variation coefficient — not more than 2.0%; the confidence range should include 100% of values), convergence (variation coefficient — not more than 1.5%), intermediate precision (variation coefficient — not more than 1.5%). It is shown that the obtained values of metrological characteristics do not exceed the validation criteria and the developed method matches all the well-known requirements of GMP (Good Manufacturing Practice).

Keywords: framycetin sulfate; HPLC; “Framidex” eye and ear drops; validation.

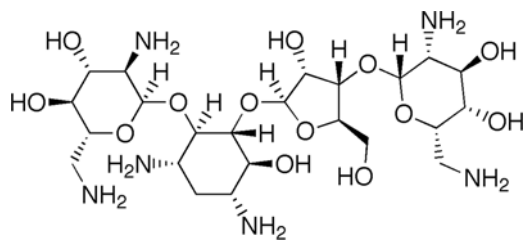


Рис. 1. Структурная формула фрамицетина

Fig. 1. Structural formula of framycetin

Введение

В настоящее время аминогликозидные антибиотики занимают ведущее место в лечении тяжелых инфекционно-воспалительных заболеваний. Аминогликозиды оказывают бактерицидное действие независимо от фазы размножения микроорганизмов, в том числе и на микроорганизмы, находящиеся в фазе покоя. Поэтому терапевтическая эффективность аминогликозидов, в отличие от бета-лактамов, не снижается при одновременном назначении антибиотиков [1, 2].

Структурная формула фрамицетина — 2-дезоксид-4-О-(2,6-диамино-2,6-дидезокси- α -D-глюкопиранозил)-5-О-[3-О-(2,6-диамино-2,6-дидезокси- β -L-идопиранозил)- β -D-рибофуранозил]-D-стрептамина (неомицина В) — приведена на рис. 1.

Глазные капли «Фрамидекс» производства компании Aseptica (Узбекистан) — комбинированный препарат, который наряду с аминогликозидом фрамицетином содержит также антибиотик грамицидин и кортикостероидное противовоспалительное средство дексаметазон.

Контроль качества субстанций и готовых лекарственных форм препаратов является на сегодняшний день актуальной задачей [3, 4]. Для определения фрамицетина обычно используют микробиологический метод и ВЭЖХ с амперометрическим детектированием. В случае микробиологического метода проведение анализа занимает 4 – 5 дней, а погрешность полученных результатов составляет 15 %. Для ВЭЖХ погрешность составляет приблизительно 2 – 3 %, результат можно получить быстро, но жидкостной хроматограф с амперометрическим детектором доступен не для всех лабораторий.

В процессе приготовления лекарственных препаратов нельзя применять неэкспрессный микробиологический метод, поскольку производственный процесс должен быть непрерывным, а реализация метода ВЭЖХ с амперометрическим детектированием невозможна на фармацевтическом предприятии [5, 6].

В связи с этим необходимо было найти более доступный экспрессный способ определения фрамицетина в препарате. Мы разработали ме-

тодику определения фрамицетина методом ВЭЖХ-УФ, включающую дериватизацию с применением 2,4-динитрофторбензола в качестве дериватизирующего агента, поскольку фрамицетин не обладает способностью светопоглощения.

Цель работы заключалась в оценке метрологических характеристик разработанной методики определения фрамицетина и ее валидации по таким параметрам, как специфичность, предел определения, линейность, правильность, сходимость, внутрилабораторная точность.

Характеристики аналитических методик, определяемые в целях валидации, и соответствующие критерии пригодности валидируемых методик, предназначенных для контроля качества лекарственных средств (фармацевтических субстанций и лекарственных препаратов) регламентированы в ряде нормативных документов [7 – 11]. Валидации подлежат методики определения примесей и методики определения предельно допустимой концентрации. Методики проверки подлинности подвергаются валидации при необходимости подтвердить их специфичность. Отсутствие специфичности одной аналитической методики может быть компенсировано использованием другой. Доказательство специфичности валидируемой методики обычно основано на рассмотрении данных анализа модельных смесей известного состава, полученных с ее использованием.

Экспериментальная часть

Объектом исследования явились глазные и ушные капли «Фрамидекс», содержащие 5,0 мг/мл фрамицетина сульфата.

Использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) (диапазон длин волн — от 190 до 700 нм, длина волны детектирования — 365 нм). Исследования проводили с использованием мерных посуды класса А, аналитических весов (диапазон измерения: от 0,0001 г до 220 г) модель: CY 224 CITIZEN (Индия), pH-метр модель: WTW 7110 (Германия).

В качестве подвижной фазы в ВЭЖХ применяли трехкомпонентные смеси ацетонитрил: 0,5 М серная кислота: буферный раствор трис-(гидроксиметил)аминометана (0,25 %-ный водный раствор) в соотношении 59:1:40 по объему. Хроматографический анализ выполняли в изократическом режиме, применяя колонку Shim-Pack VP-ODS (150 × 4,6 мм, 5 мкм).

Препарат «Фрамидекс» (содержание фрамицетина сульфата — 5,0 мг/мл), соответствующий фармакопейной статье предприятия (ФСП) 42 Уз-26491354-3457-2018, готовили растворением его 80 % (4,0 мг/мл), 90 % (4,5 мг/мл), 100 %

(5,0 мг/мл), 110 % (5,5 мг/мл), 120 % (6,0 мг/мл). В качестве рабочего стандартного образца (PCO) использовали субстанцию фрамицетина сульфата Suzhou Pharmaceutical Technology Co., Ltd (Китай) (содержание активного вещества — 99,85 %). Готовили растворы PCO фрамицетина сульфата с концентрацией 0,2 мг/мл. Проводили дериватизацию полученных растворов PCO, анализируемых растворов и воды (контрольный опыт). В три мерные колбы на 50 мл помещали по 5 мл раствора PCO, анализируемого раствора и воды. В каждую колбу добавляли по 10 мл раствора 2,4-динитрофторбензола и по 10 мл трис-реактива (0,3 %-ный раствор в диметилсульфоксиде). Все три колбы одновременно помещали на водяную баню на 50 мин при температуре 60 °C. Затем колбы охлаждали до комнатной температуры и доводили объем растворов до метки ацетонитрилом. Полученные растворы вводили в хроматограф (объем пробы — 20 мкл), получая не менее 6 хроматограмм для каждого из них [12].

Обсуждение результатов

В ходе разработки методики проводили подбор подвижной фазы, исходя из величины разрешения пиков для разбавленных растворов и литературных данных о разрешении пиков фрамицетина сульфата в ацетонитриле и буферном растворе трис-(гидроксиметил)аминометана [13, 14]. Хроматографирование растворов проводили в оптимизированных условиях, приведенных в работе. Полученные хроматограммы (рис. 2) подтверждают, что условия хроматографирования оптимизированы, пики фрамицетина сульфата и других компонентов препарата разрешены.

Пик, зарегистрированный на хроматограмме в интервале t_r от 1,5 до 5,0 мин (см. рис. 2, а), принадлежит 2,4-динитрофторбензолу, содержание которого в растворе контрольного опыта составляет примерно 20 %.

На хроматограмме PCO (см. рис. 2, б) время удерживания фрамицетина составляет 12,328 мин, а на хроматограмме исследуемого раствора (см. рис. 2, в) — 12,352 мин.

Из рис. 2 видно, что растворители и реактивы, используемые для подготовки пробы, не искажают результат хроматографирования в интервале t_r от 6,0 до 20,0 мин; значения времени удерживания фрамицетина сульфата PCO и исследуемого раствора при хроматографировании в выбранных условиях одинаковы и составляют 12,3 мин (площади пиков — 1 807 609 и 1 792 856 мВ · мин соответственно).

Это указывает на то, что условия определения фрамицетина сульфата *специфичны*.

Линейность. Анализировали растворы препарата с концентрацией действующего вещества

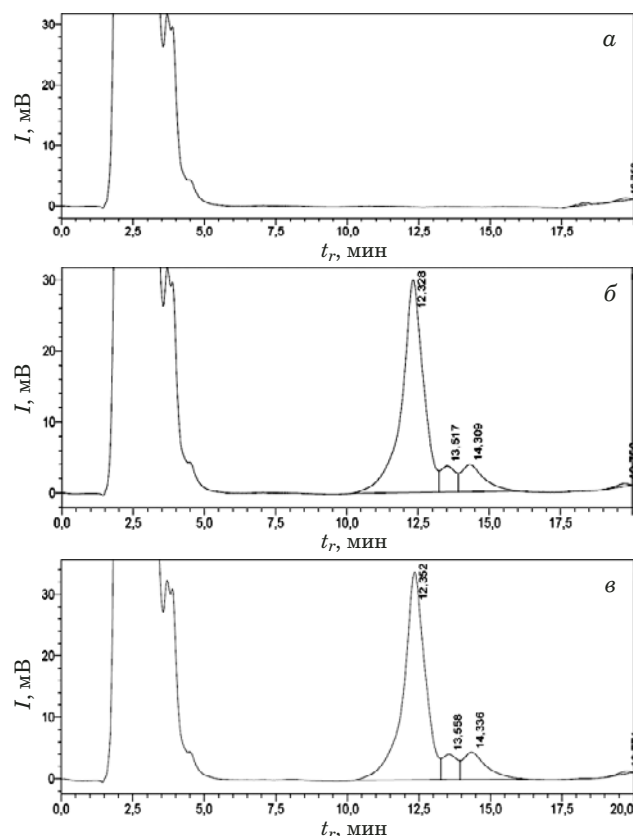


Рис. 2. Хроматограммы раствора контрольного опыта (а), PCO (б) и исследуемого раствора фрамицетина сульфата (в)

Fig. 2. Chromatograms of the blank solution (a), CRS (b) and analyzed solution of framycetin sulfate (c)

от 80 до 120 %: 80, 90, 100, 110, 120 % (по 2 раствора одинаковой концентрации). Результаты анализа приведены в табл. 1.

По полученным данным строили зависимость площади пиков от концентрации фрамицетина

Таблица 1. Площади хроматографических пиков фрамицетина сульфата для растворов разной концентрации

Table 1. Peak areas of the chromatogram obtained at different concentrations of framycetin sulfate

Номер раствора	Уровень концентрации, %	Найденная концентрация, мг/мл (х)	Площадь пика, мВ · мин (у)
1	80	4,03	1 449 012
2	80	4,01	1 436 421
3	90	4,52	1 641 002
4	90	4,51	1 622 530
5	100	5,01	1 802 914
6	100	5,00	1 792 856
7	110	5,50	1 989 072
8	110	5,52	2 000 836
9	120	6,00	2 161 075
10	120	6,02	2 190 531

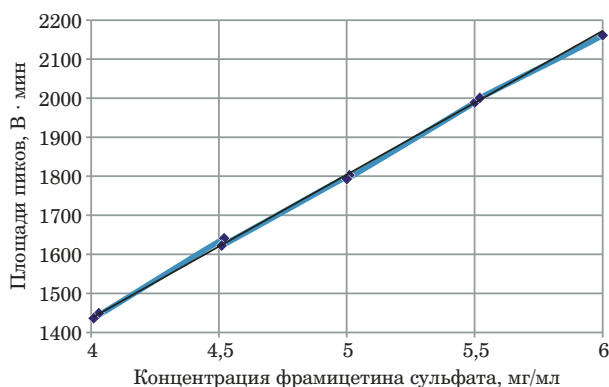


Рис. 3. Зависимость площади пиков от концентрации фрамицетина сульфата (критерий оценки линейности — коэффициент корреляции $\geq 0,99$)

Fig. 3. Dependence of the peak area on the concentration of framycetin sulfate (linearity assessment criteria: correlation coefficient $\geq 0,99$)

сульфата в растворе (рис. 3): $y = 367\,820x - 34\,889$ ($R^2 = 0,9991$).

Сходимость. Для исследования готовили 6 растворов препарата, содержащих 100 % дейст-

вующего вещества. Анализ каждой пробы проводили в разные дни два аналитика с использованием разной мерной посуды (табл. 2).

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в табл. 3.

Критерии оценки сходимости и промежуточной прецизионности: коэффициент вариации $\leq 1,5\%$ ($n \geq 6$), доверительный интервал $F(5\%, 5,5) \leq 5,05$, $t(5\%, 10) \leq 2,228$.

Правильность. Анализировали растворы с концентрацией фрамицетина сульфата от 80 до 120 %: 80, 90, 100, 110, 120 % (по 3 раствора одинаковой концентрации). Результаты анализа приведены в табл. 4.

Результаты статистической обработки полученных данных (%):

среднее значение — 100,14; стандартное отклонение — 0,67; коэффициент вариации — 0,67; границы доверительного интервала ($P = 95\%$) — 99,77 и 100,5 %.

Критерии оценки правильности: коэффициент вариации $\leq 2,0\%$, фактор отклика — среднее значение от 97,5 до 102,5 %.

Таблица 2. Результаты анализа раствора фрамицетина сульфата, полученные двумя аналитиками

Table 2. The results of analysis of framycetin sulfate solutions obtained by chemists 1 and 2

Номер пробы	Площадь пика фрамицетина сульфата, мВ · мин		Определенное содержание фрамицетина сульфата, мг/мл		$X_i - X_{cp}$		$(X_i - X_{cp})^2$	
	1*	2**	1	2	1	2	1	2
1	1 802 914	1 783 571	5,00	4,94	-0,01504	-0,03504	0,00023	0,00123
2	1 792 856	1 860 091	4,97	5,16	-0,04294	0,17708	0,00184	0,03136
3	1 791 271	1 714 473	4,97	4,75	-0,04733	-0,22657	0,00224	0,05134
4	1 762 654	1 799 964	4,89	4,99	-0,12670	0,01041	0,01605	0,00011
5	1 890 257	1 744 258	5,24	4,84	0,22721	-0,14401	0,05162	0,02074
6	1 810 066	1 874 904	5,02	5,20	0,00480	0,21814	0,00002	0,04758
X_{cp}			5,02	4,98				

* Масса навески фрамицетина сульфата — 50,21 мг, площадь пика для PCO фрамицетина сульфата — 1 807 609 мВ · мин.

** Масса навески — 50,04 мг, площадь пика — 1 802 507 мВ · мин.

Таблица 3. Статистические характеристики результатов определения фрамицетина сульфата двумя аналитиками

Table 3. Statistical characteristics of the results of framycetin sulfate determination by chemists 1 and 2 (calculation results obtained after statistical data processing of the convergence parameter)

Характеристика, %	Результаты аналитика 1	Результаты аналитика 2
Наименьшее значение, мг/мл	4,89	4,75
Наибольшее значение, мг/мл	5,24	5,20
Среднее значение	5,02	4,98
Стандартное отклонение	0,02	0,02
Коэффициент вариации	0,41	0,44
Нижняя граница доверительного интервала ($P = 95\%$)	99,88	99,58
Верхняя граница доверительного интервала ($P = 95\%$)	100,74	99,58
$t_{kp}(5\%, 10)$ 2,228		0,214
$F(5\%, 5,5)$ 5,05		1,18

Заключение

Таким образом, разработанная методика определения фрамицетина сульфата методом ВЭЖХ-УФ в препарате «Фрамидекс» (капли глазные и ушные) валидирована в соответствии с требованиями Европейской фармакопеи (ЕР) и Британской фармакопеи (ВР). По результатам внутрилабораторного эксперимента было установлено, что метрологические характеристики методики (специфичность, сходимость, линейность, правильность и внутрилабораторная прецизионность) не хуже валидационных критериев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурченко П. А., Околов И. Н. Опыт применения антибактериальных глазных капель в профилактике осложнений фактоэмульсификации катаракты / Материалы II Всероссийской научной конференции. — СПб., 2009. С. 71 – 72.
2. Козлов Р. С., Дехнич А. В. Справочник по антимикробной терапии. — Смоленск: МАКМАХ, 2010. — 416 с.
3. Руководство ВОЗ по требованиям GMP — надлежащей практике организации производства. Ч. 2. Валидация. — Женева, 1999. — 165 с.
4. Злобин В. А., Букреева Л. П., Кузнецов П. Е. и др. Использование ВЭЖХ в анализе опиатов с применением косвенного СФМ-детектирования / Хим.-фарм. журн. 2000. № 5. С. 55 – 56.
5. Рейхарт Д. В., Барам Г. И., Гольдберг Е. Д. и др. Высокоскоростная жидкостная хроматография в контроле качества лекарственных средств / Фарматека. 2005. № 2. С. 77 – 78.
6. McCormick T. J., Foley J. P., Riley C. M., Lloyd D. K. The effect of stationary-phase pore size on retention behavior in micellar liquid chromatography / Anal. Chem. 2000. Vol. 72. N 2. P. 294 – 301.

7. Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств. Т. 2 / Под ред. В. П. Георгиевского. — Харьков: НТМТ, 2011. — 474 с.
8. Гризодуб А. И. Стандартизованные процедуры валидации методик контроля качества лекарственных средств / Фармаком. 2006. № 1/2. С. 35 – 44.
9. Береговых В. В. Валидация аналитических методик для производителей лекарств: типовое руководство предприятия по производству лекарственных средств. — М.: Литтерра, 2008. — 132 с.
10. Moffat A. C., Osselton M. D., Widdop B. (Eds.) Clarke's analysis of drugs and poisons. — London: Pharmaceutical-Press, 2004. — 1632 p.
11. Gapparov D. D. Quantitative determination of framycetine sulphate content in the medicine using HPLC method / Proc. of XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019". — 457 p. [in Russian].
12. ФСП 42 Уз-26491354-3457-2018 на препарат «Фрамидекс» капли глазные и ушные, производитель: ООО «Aseptica». — Ташкент, 2018.
13. European Pharmacopoeia. 8.0. Framycetine sulfate. — Council of Europe, Strasbourg, 2014. P. 2305.
14. Fabre H., Sekkat M., Blanchin M. D., Mandrou B. Determination of aminoglycosides in pharmaceutical formulations — II. High-performance liquid chromatography / J. Pharm. Biomed. Anal. 1989. Vol. 7. N 12. P. 1711 – 1718. DOI: 10.1016/0731-7085(89)80185-2.

REFERENCES

1. Gurchenok P. A., Okolov I. N. The experience of using antibacterial eye drops in the prevention of complications of cataract phacoemulsification: Materials of the II All-Russian Scientific Conference. — St. Petersburg, 2009. P. 71 – 72 [in Russian].
2. Kozlov R. S., Dehnic A. V. Handbook of Antimicrobial Therapy. — Smolensk: MAKMAKh, 2010. 416 p. [in Russian].
3. A WHO guide good manufacturing practice (GMP) requirements. Part 2. Validation. — Geneva, World Health Organization, 1997. — 100 p.

Таблица 4. Результаты оценки правильности определения фрамицетина сульфата

Table 4. The results of assessing the correctness of framycetin sulfate determination

Уровень концентрации, %	Концентрация фрамицетина сульфата, мг/мл	Площадь пика, мВ · мин	Определенное содержание фрамицетина сульфата, мг/мл	Отклонение, %
80	4,03	1 449 012	4,02	0,47
80	4,01	1 436 421	3,98	–0,40
80	4,00	1 429 005	3,96	–0,92
90	4,52	1 641 002	4,55	1,14
90	4,51	1 622 530	4,50	0,00
90	4,51	1 630 117	4,52	0,47
100	5,01	1 802 914	5,00	0,01
100	5,00	1 792 856	4,97	–0,55
100	5,01	1 791 271	4,97	–0,64
110	5,50	1 989 072	5,52	0,30
110	5,52	2 000 836	5,55	0,90
110	5,53	1 973 991	5,47	–0,46
120	6,00	2 161 075	5,99	–0,10
120	6,02	2 190 531	6,08	1,26
120	6,01	2 177 034	6,04	0,63
Среднее				–0,14

Примечание. Масса навески фрамицетина сульфата для РСО — 50,21 мг, площадь пика — 1 807 609 мВ · мин.

4. **Zlobin V. A., Bukreeva L. P., Kuznetsov P. E., et al.** Analysis of opiates by HPLC with indirect spectrophotometric detection / *Pharm. Chem. J.* 2000. Vol. 34. N 5. P. 279 – 280. DOI: 10.1007/BFO.2524642.
5. **Reichart D. V., Baram G. I., Goldberg E. D., et al.** High-performance liquid chromatography in drug quality control / *Farmateka*. 2005. N 2. P. 77 – 78 [in Russian].
6. **McCormick T. J., Foley J. P., Riley C. M., Lloyd D. K.** The effect of stationary-phase pore size on retention behavior in micellar liquid chromatography / *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72. N 2. P. 294 – 301.
7. **Georgievsky V. P., Ed.** Analytical chemistry in the creation, standardization and quality control of medicines. Vol. 2. — Khar'kov: NTMT, 2011. — 474 p. [in Russian].
8. **Grizodub A. I.** Standardized validation procedures for drug quality control methods / *Farmakom*. 2006. N. 1/2. P. 35 – 44 [in Russian].
9. **Beregovykh V. V.** Validation of analytical techniques for drug manufacturers: a model guide for a pharmaceutical manufacturing company. — Moscow: Litterra, 2008. — 132 p. [in Russian].
10. **Moffat A. C., Osselton M. D., Widdop B. (Eds.)** Clarke's analysis of drugs and poisons. — London: Pharmaceutical-Press, 2004. — 1632 p.
11. **Gapparov D. D.** Quantitative determination of framycetine sulphate content in the medicine using HPLC method / *Proc. of XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"*. — 457 p. [in Russian].
12. FSP 42 Uz-26491354-3457-2018 for the drug "Framidex" eye and ear drops, manufacturer: LLC "Aseptika", Tashkent, 2018.
13. *European Pharmacopoeia*. 8.0. Framycetine sulfate. — Council of Europe, Strasbourg, 2014. P. 2305.
14. **Fabre H., Sekkat M., Blanchin M. D., Mandrou B.** Determination of aminoglycosides in pharmaceutical formulations — II. High-performance liquid chromatography / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1989. Vol. 7. N 12. P. 1711 – 1718. DOI: 10.1016/0731-7085(89)80185-2.