

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА
МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 1

Том 90

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается подписка на 2024 год!

На журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» можно подписаться как через редакцию, так и через агентства России: ОАО «АРЗИ» (индекс 70322), ООО «Урал-Пресс».

Цены на первое полугодие 2024 года при подписке через редакцию (с доставкой)

Наименование версии	Цена 1 экз. в первом полугодии, руб.	Цена подписки на первое полугодие, руб.	Цена подписки на год, руб.
Бумажная версия журнала	14 500	87 000	174 000
Электронная версия журнала (pdf)	13 500	81 000	162 000
Электронная версия статьи	1 500	—	—

**Обращаем Ваше внимание, что цены на журнал меняются каждые полгода!
При подписке на год цена на второе полугодие не изменится!**

Для оформления подписки через Издательство направьте заявку по электронной почте zavlabor@imet.ac.ru, указав реквизиты Вашей организации, контактный номер телефона, почтовый адрес для доставки журнала.

В электронной базе сайта хранятся все статьи, опубликованные в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» с 2006 года, статьи старше двух лет — в открытом доступе.

Сайт журнала: <http://www.zldm.ru>

E-mail: zavlabor@imet.ac.ru

Тел./факс (499) 135-62-75

Тел. (499) 135-96-56

Тел. (903) 731-31-07

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

№ 1
2024
Том 90

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

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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

Журнал «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» входит
в список изданий, рекомендованных ВАК
при защите кандидатских и докторских
диссертаций, включён в международную
базу данных Scopus.

Учредитель
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2024
Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся 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 19.01.2024
Формат 60 × 88¹/₈.
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 тор-
говой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все
права охраняются законом.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Пробенкова Э. А., Якубенко Е. В., Ермолаева Т. Н., Оре-
хова Ю. Н.** Совершенствование метода искрового атомно-эмис-
сионного спектрального определения оксисульфидов в конструк-
ционной стали 5
- Амелин В. Г., Емельянов О. Э.** Недеструктивный анализ ле-
карственных средств фторхинолонового ряда цветометрическим
методом с использованием смартфона 17
- Панюкова Д. И., Осипов К., Марютина Т. А.** Исследо-
вание распределения микроэлементов в углеводородных группах
нефти 26

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Беломытцев М. Ю., Кузько Е. И.** Определение процентного
соотношения парамагнитная — ферромагнитная фаза магнито-
метрическим методом 34
- Петухова В. В., Огородникова О. М.** Моделирование тепло-
физических свойств формовочных материалов решением обрат-
ной задачи теплопроводности 42

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Лепихин А. М., Махутов Н. А., Лещенко В. В.** Возможности
вероятностного риск-анализа повреждаемых технических объек-
тов с использованием гамма-модели 50
- Туманов Н. В.** Стадийность кинетики усталостных трещин: за-
кономерности и особенности 58
- Куркин А. С., Киселев А. С., Устинов В. С., Богданов А. А.**
Уравнения состояния вязкоупругости полиметилметакрилата 72

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Скибицкий Н. В.** Применение интервальных методов к анализу
мультисенсорных систем 82

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

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

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

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университетанауки и
технологии, Норвегия, Тронхейм

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

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

КОТЮСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
академик 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

ПЛЮВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

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**, проф. докт. хим. наук **Е. Г. ВИНОКУРОВ**, акад. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук **В. И. ДВОРКИН**, акад. РАН
А. Г. ДЕДОВ, канд. хим. наук **В. К. КАРАНДАШЕВ**, докт. хим. наук
Т. А. МАРЮТИНА, докт. хим. наук **И. А. РОДИН**, докт. хим. наук
П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук **Д. Г. ФИЛАТОВА**, проф. докт.
физ.-мат. наук **М. Н. ФИЛИППОВ**, докт. хим. наук **С. Н. ЯШКИН**

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель проф. докт. техн. наук **Ю. Г. МАТВИЕНКО**

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук **В. Г. КОСТИШИН** (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. СЕРЕБ-
РЯНЫЙ**, докт. техн. наук **В. Г. ШЕВАЛДЫКИН**

*Редактор отдела **Г. Р. ШУМКИН***

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН **С. М. БАРИНОВ**, проф. докт. техн. наук **Ж. М. БЛЕДНО-
ВА**, чл.-корр. РАН **А. М. БОЛЬШАКОВ**, проф. докт. техн. наук
Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук **А. Г. КАЗАНЦЕВ**, докт. техн. наук
И. Е. КАЛАШНИКОВ, доц. канд. техн. наук **А. Ю. МАРЧЕНКОВ**, проф.
докт. техн. наук **В. В. МОСКВИЧЕВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. Г. МАТ-
ВИЕНКО**, проф. докт. техн. наук **В. М. МАТЮНИН**, чл.-корр.
РАН **Н. А. МАХУТОВ**, проф. докт. техн. наук **Е. М. МОРОЗОВ**, проф.
докт. техн. наук **В. Н. ПЕРМЯКОВ**, чл.-корр. РАН **О. А. ПЛЕХОВ**, проф.
докт. техн. наук **И. А. РАЗУМОВСКИЙ**

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель акад. РАН **Д. А. НОВИКОВ**

Проф. докт. физ.-мат. наук **А. А. АБДУШУКУРОВ**, проф. докт.
техн. наук **Н. Н. БАХТАДЗЕ**, проф. докт. экон. наук, канд. техн. наук
Е. В. ЛУЦЕНКО, 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. техн. наук **В. О. ТОЛЧЕЕВ**, проф.
докт. техн. наук **А. Н. ТЫРСИН**

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

№ 1 2024
VOL. 90

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia,
"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnosticska materialov"

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

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

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2024

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 19.01.2024
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

- Probenkova E. A., Yakubenko E. V., Ermolaeva T. N., Orekhova Yu. N.** Improvement of the method of spark atomic emission spectrometry for the determination of oxysulfides in construction steel. 5
- Amelin V. G., Emelyanov O. E.** Non-destructive colorimetric analysis of drugs for fluoroquinolones using a smartphone 17
- Panyukova D. I., Ossipov K., Maryutina T. A.** Study of the distribution of microelements in oil hydrocarbon groups 26

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Belomytcev M. Yu., Kuzko E. I.** Magnetometric determination of the percentage ratio of paramagnetic — ferromagnetic phase 34
- Petukhova V. V., Ogorodnikova O. M.** Modeling of the thermophysical properties of molding materials by solving the inverse heat conductivity problem 42

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Lepikhin A. M., Makhutov N. A., Leschenko V. V.** Potentiality of probabilistic risk analysis of damaged technical objects using the gamma model 50
- Tumanov N. V.** Staging of fatigue crack kinetics: patterns and features 58
- Kurkin A. S., Kiselev A. S., Ustinov V. S., Bogdanov A. A.** Equations of state of the viscoelasticity of polymethyl methacrylate 72

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Skibitskiy N. V.** Application of interval methods to the analysis of multisensory systems 82

Editorial Board:

Editor-in-chief

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

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

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 Yury 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

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

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

MATVIENKO Yury 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

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.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

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

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **E. G. Vinokurov**; Academician of RAS **K. V. Grigorovich**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**, Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Doctor of Chemical Sciences **T. A. Maryutina**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; 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**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Professor, Doctor of Technical Sciences Yu. G. MATVIENKO

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. G. Kostishin** (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 **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**; Doctor of Technical Sciences **I. E. Kalashnikov**; Assistant Professor, Candidate of Technical Sciences **A. Yu. Marchenkov**, Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Corresponding Member of RAS **O. A. Plekhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Academician of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. A. Abdushukurov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Professor, Doctor of Economic Sciences, Candidate of Technical Sciences **E. V. Lutsenko**; 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 Technical Sciences **V. O. Tolcheev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. N. Tyrsin**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-5-16>

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ИСКРОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИСУЛЬФИДОВ В КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

© Эвелина Алексеевна Пробенкова¹, Елена Всеволодовна Якубенко²,
Татьяна Николаевна Ермолаева^{1*}, Юлия Николаевна Орехова²

¹ Липецкий государственный технический университет, Россия, 398600, г. Липецк, ул. Московская, стр. 30;
*e-mail: etn@stu.lipetsk.ru

² ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Россия, 398040, г. Липецк, пл. Металлургов, д. 2;
e-mail: alyenka13@yandex.ru

*Статья поступила 29 августа 2023 г. Поступила после доработки 5 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

Изучены условия определения оксисульфидов в конструкционной стали методом искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС) с применением спектрометра ARL iSpark 8860, оснащенного программной функцией обработки искровых диаграмм Spark-DAT. Для улучшения характеристик градуировочных графиков для определения Al, Ca, Mn и серы, образующих неметаллические включения (НМВ), дополнительно использованы стандартные образцы состава конструкционных сталей. Показано увеличение чувствительности определения Al и Ca и коэффициентов корреляции градуировочных графиков для определения Mn и серы. В связи с отсутствием стандартных образцов оксисульфидов содержание Al_2O_3MnS , $Al_2O_3MnSMgO$, $Al_2O_3MnSCaS$, $Al_2O_3CaOCaS$, $Al_2O_3CaOMgOCaS$ в стали предварительно определяли в соответствии с ASTM E1245 (способ 3) методом сканирующей электронной микроскопии с использованием приставки для электронно-зондового анализа (СЭМ с ЭДС). Показано, что определение оксисульфидов в конструкционной стали методом ИАЭС целесообразно проводить по скорректированным алгоритмам программной обработки интегрального спектра в сочетании с псевдоформулой. Подходящий алгоритм и псевдоформулу для определения каждого компонента выбирали на основании тестовой статистики Стьюдента путем сравнения содержаний НМВ, полученных методами СЭМ с ЭДС и ИАЭС. Выбраны значения искрового интервала и времени задержки интегрирования аналитического сигнала для Al, Ca, Mg, Mn и серы: подтверждена правильность результатов определения оксисульфидов методом ИАЭС в интервале от 500 до 1900 искр ($t_{эксп} = 0,01$) и задержке интегрирования сигнала элементов 110 мкс ($t_{эксп} = 0,23$). Методика определения суммарного содержания оксисульфидов методом ИАЭС апробирована при анализе производственных образцов конструкционной стали. Подтверждены отсутствие систематической погрешности и правильность результатов определения ($t_{эксп} < 4,30$). Установлено, что разработанный способ определения НМВ позволяет снизить продолжительность анализа с 18 ч (СЭМ с ЭДС) до 10 мин.

Ключевые слова: неметаллические включения; оксисульфиды; искровая атомно-эмиссионная спектроскопия; градуировочные графики; алгоритм учета искр; псевдоформула; время задержки измерения.

IMPROVEMENT OF THE METHOD OF SPARK ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY FOR THE DETERMINATION OF OXYSULFIDES IN CONSTRUCTION STEEL

© Evelina A. Probenkova,¹ Elena V. Yakubenko,²
Tatyana N. Ermolaeva,¹ Yulia. N. Orekhova²

¹ Lipetsk State Technical University, 30, Moskovskaya ul., Lipetsk, 398600, Russia; *e-mail: etn@stu.lipetsk.ru

² Novolipetsk Metallurgical Plant (PJSC NLMK), 2, pl. Metallurgov, Lipetsk, 398040, Russia; e-mail: alyenka13@yandex.ru

Received August 29, 2023. Revised October 5, 2023. Accepted October 25, 2023.

Conditions for determining oxysulfides in construction steel by spark atomic emission spectrometry (SAES) using an ARL iSpark 8860 spectrometer which is equipped with a Spark-DAT software function for processing spark diagrams are studied. To improve the characteristics of the calibration curves for the determination of Al, Ca, Mn and sulfur forming non-metallic inclusions (NMI), we used certified reference materials of the composition of construction steels. An increase in the sensitivity of Al and Ca determination and correlation coefficients of calibration curves for the determination of Mn and S is shown. The concentration of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$ in steels was preliminarily determined using a combination of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) according to ASTM E1245 (method 3) in the lack of certified reference materials with oxysulfides. It is shown advisable to determine the concentration of oxysulfides in construction steels by SAES using corrected and developed algorithms for software processing of the integrated spectrum in combination with a pseudo-formula. It is shown expedient to select the appropriate algorithm and pseudo-formula on the basis of Student's test statistics by comparing the NMI concentrations obtained by SEM-EDS with SAES results. The spark intervals and the delay time of the analytical signal integration for Al, Ca, Mg, Mn, and sulfur are compared. The correctness of the oxysulfide determination by SAES was confirmed in the range of 500 – 1900 sparks ($t_{\text{exp}} = 0.01$) and the signal integration delay of 110 μsec ($t_{\text{exp}} = 0.23$). Test method for measuring the total concentration of oxysulfides by SAES was tested on production samples of construction steels. The absence of a systematic error and the correctness of the measurement results ($t_{\text{exp}} < 4.30$) were proved. It is shown that the developed method for determining the NMI concentration provides drastic reduction of the duration of the analysis from 18 hours (SEM-EDS) to 10 min.

Keywords: non-metallic inclusions; oxysulfides; spark atomic emission spectrometry; calibration curves; spark counting algorithm; pseudo-formula; measurement delay time.

Введение

Конструкционная низколегированная марганцовистая сталь широко применяется в ветро-энергетической отрасли промышленности и судостроении для изготовления сварных конструкций, которые выдерживают высокие ударные нагрузки и давление. Соответствие стальных изделий техническим требованиям обеспечивается не только химическим составом, но и низким уровнем неметаллических включений (НМВ).

НМВ в стали называют частицы часто нестехиометрического состава, например, CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, $(\text{CaS})_x(\text{CaAl}_4\text{O}_7)_y$ или $(\text{CaS})_x(\text{CaAl}_2\text{O}_5)_y$ в оболочке из сульфида марганца [1], которые образуются в процессе выплавки (первичные НМВ), разливки и кристаллизации слитка (вторичные, третичные и четвертичные НМВ) из компонентов, присутствующих в матрице (эндогенные включения), а также поступающих извне (экзогенные включения), например, с шихтой, ферросплавами, огнеупорами [2, 3]. Матрица НМВ, в отличие от стальной, по физико-химическим свойствам соответствует минералам с четкими границами раздела фаз. НМВ влияют на усталостную прочность и ударную вязкость стали, способствуют коррозии и пластическим разрушениям [4 – 13].

При установлении причин дефектов стальной продукции определяют число, распределение в металле, тип, размеры и форму включений [14] различными методами: металлографическими, сканирующей электронной микроскопии с приставкой для электронно-зондового микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ с ЭДС), фракционного газового анализа (ФГА), ультразвукового наноинден-

тирования, рентгеновской микрокомпьютерной томографии, термического анализа и катодolumинесценции [15 – 22].

В настоящее время наибольшее распространение для количественной оценки уровня НМВ получили металлографические методы (ГОСТ 1778–70), СЭМ с ЭДС (ASTM E1245, способ 3) и ФГА. Размер включений на шлифах металлографическими методами определяют с помощью окулярной шкалы или компьютерной программы анализа изображений по группам с классификацией по внешним признакам (например, по цвету и форме). Классифицировать НМВ не только по внешним признакам, но и по химическому составу позволяет метод СЭМ с ЭДС. Продолжительность проведения исследований с учетом подготовки шлифа металлографическими методами составляет 3 – 5 ч, СЭМ с ЭДС — 14 – 18 ч при оцениваемой площади около 200 mm^2 .

Альтернативным объемным методом определения содержания кислорода в составе оксидных включений является ФГА. Оксидные включения в процессе сжигания пробы в графитовом тигле в атмосфере инертного газа (He или Ar) восстанавливаются до СО и металла. Последующая интерпретация результатов измерений основана на цифровой обработке эвалограмм газовой выделения кислорода. Разработанные методики ФГА характеризуются небольшой продолжительностью анализа (менее 2 ч), селективностью и чувствительностью, однако при всех несомненных достоинствах метод не позволяет определять содержание, например, нитридных и сульфидных включений [16, 17].

В настоящее время для расширения круга обнаруживаемых НМВ и увеличения скорости

выполнения измерений наиболее перспективным является метод искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС). Применение ИАЭС для определения химического состава металлов основано на программной обработке интегрального спектра, который представляет собой совокупность спектров, полученных при воздействии множества отдельных искровых разрядов, усредненных по интенсивности и распределенных по поверхности образца [22, 23].

Идентификация НМВ в металлических образцах стала возможной благодаря разработке специальных опций программного обеспечения (ПО) для спектрометров нового поколения, например, ARL iSpark моделей 8820, 8860 и 8880. ПО OXSAS с опцией для определения НМВ Spark-DAT согласно заданным пользователем алгоритмам разделяет пики сигнала фотоэлектронного умножителя на пики низкой интенсивности, которые относят к содержанию растворенного компонента в металле, и пики высокой интенсивности (вспышки), относящиеся к неметаллическим включениям [24]. Графически распределение интенсивности (имп.) спектральной линии элемента представляют функцией Гаусса (рис. 1). Частота на диаграмме (частота класса) — количество значений ряда наблюдений, попадающих в определенный интервал интенсивности (класс интенсивности). При этом вспышки, происходящие от НМВ, формируют асимметричную добавку [25, 26]. Алгоритмы ПО также позволяют сопоставлять между собой вспышки интенсивности, соответствующие различным компонентам, и рассчитывать содержание включений с применением расчетных формул (псевдоформул).

Оценка содержания НМВ [23, 27 – 31] подразумевает установление метрологических характеристик анализа образцов стали методом ИАЭС. Для оксидных включений, состоящих из Al, Ca, Mg, установлены, например, минимальный обнаруживаемый размер порядка 2 мкм [27], диапазоны определяемых содержаний (от 0,0003 до 0,093 % для Al; от 0,00007 до 0,0043 % для Ca) и коэффициенты корреляции ($R_{Al} = 0,991$; $R_{Ca} = 0,994$) градуировочных графиков для определения компонентов [23], образующих НМВ. Однако номенклатура включений существенно разнообразнее (кроме оксидов, различают, например, нитриды, сульфиды, окисульфиды, карбиды, карбонитриды), и для оценки общего уровня загрязненности стали и сплавов необходимо с высокой точностью определять включения всех возможных типов, содержащиеся в пробе.

Метод ИАЭС отличается экспрессностью, чувствительностью и селективностью определения НМВ, однако в настоящее время его внедрение в лабораторную практику ограничено из-за

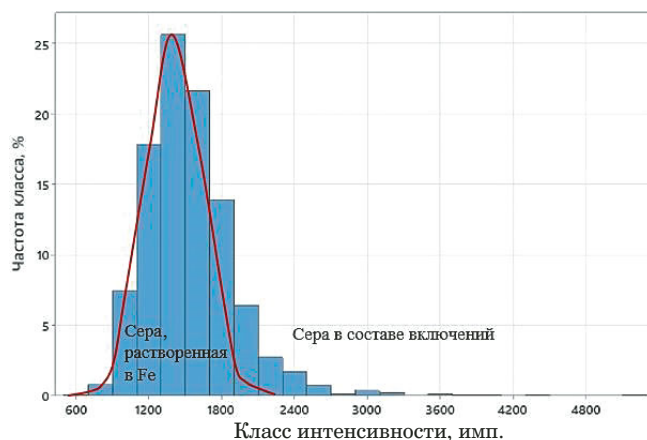


Рис. 1. Диаграмма распределения интенсивности (имп.) линии серы в промышленном образце конструкционной стали

Fig. 1. The distribution diagram of the intensity of the sulfur spectral line in an industrial sample of the construction steel

отсутствия аттестованных стандартных образцов состава включений, а также сложности создания программных алгоритмов и псевдоформул для расчета содержания НМВ, в том числе, из-за их нестехиометрического состава.

Поэтому целью настоящей работы было совершенствование метода искровой атомно-эмиссионной спектроскопии применительно к определению оксисульфидов в конструкционной стали посредством уточнения градуировочных графиков, разработки алгоритмов учета единичных выбросов искр и выведения формул пересчета на соответствующий тип НМВ, а также варьированием параметров измерений интенсивности спектральных линий.

Экспериментальная часть

Объектами настоящего исследования были выбраны пять образцов проката (72-2-1-6, 27-2-2-6, 69-4-1-2, 72-2-1-2, 75-2-1-2) конструкционной стали, легированной марганцем (табл. 1), толщиной 30 ± 5 мм. Образец 72-2-1-6 использовали для разработки алгоритмов учета единичных выбросов искр и формул пересчета на соответствующий тип НМВ, а также оптимизации параметров измерений интенсивности спектральных линий.

Для контроля правильности выполнения измерений и корректировки градуировочных графиков использовали монолитные стандартные образцы (СО) стали как отечественного, так и зарубежного производства, соответствующие содержанию основного компонента в исследуемых образцах и линейному динамическому диапазону градуировочных зависимостей: ИСО 004, ИСО УГ 2л, ИСО УГ 3л, ИСО УГ 8л, УГ 82, УГ 88, УГ 91, УГ 95, УГ 96, ИСО УГ 102, ИСО УГ 112, ИСО

Таблица 1. Химический состав объектов исследования (ГОСТ 19281–2014)**Table 1.** Chemical composition of the objects under study (GOST 19281–2014)

Компонент	Содержание компонента, % масс.			
	09Г2ФБ-1	12ГСБЮ	17Г1С-У	17Г1С-У-1
C	0,08 – 0,13	0,1 – 0,14	0,15 – 0,2	0,15 – 0,2
Si	0,15 – 0,35	0,25 – 0,5	0,4 – 0,6	До 0,6
Mn	До 1,7	1,1 – 1,6	1,15 – 1,55	До 1,55
Ni	До 0,3	До 0,3	До 0,3	До 0,3
S	До 0,035	До 0,035	До 0,035	До 0,035
P	До 0,03	До 0,03	До 0,03	До 0,03
Cr	До 0,3	До 0,3	До 0,3	До 0,3
V	0,05 – 0,09	До 0,12	До 0,12	До 0,12
N	До 0,012	До 0,008	До 0,012	До 0,012
Nb	0,02 – 0,05	0,03 – 0,05	—	—
Ti	—	0,005 – 0,02	—	—
Al	—	0,01 – 0,06	—	—
Cu	До 0,3	До 0,3	До 0,3	До 0,3
As	До 0,08	До 0,08	До 0,08	До 0,08

Таблица 2. Параметры измерений ИАЭС**Table 2.** SAES measurement parameters

Параметр	Значение
Продувка аргоном, л/мин	3
Длительность продувки аргоном, мкс	1000
Скорость потока аргона при предварительной интеграции и интеграции, л/мин	3
Продолжительность предварительной интеграции, мкс	100
Продолжительность интеграции, мкс	7900
Частота искр при предварительной интеграции, Гц	400
Частота искр при интеграции, Гц	400
Фазовая задержка, мкс	0
Скорость потока аргона после анализа, л/мин	0,4
Длина волны аналитической линии/ линии внутреннего стандарта, нм:	
Al I/Fe II	394,4/273,07
Ca II/фон	396,85/175,68
Mg I/фон	285,21/175,68
Mn II/Fe II	293,31/273,07
S I	180,73

УГ 113, ИСО УГ 114, ИСО УГ 117, ИСО УГ 124, ИСО УГ 125, С 042, РГ 28а, BS 4942А, СОП 50, NCS HS11717а-4, NCS HS11717а-5, NCS HS11717а-6, SPL LA-0В.

Искровой атомно-эмиссионный анализ монолитных образцов, предварительно обработанных на полуавтоматическом фрезерном станке Her-

zog HPF (Herzog, Германия), осуществляли с применением спектрометра ARL iSpark 8860 (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), оснащенного ПО OXSAS с опцией для определения HMB Spark-DAT. Измерение интенсивности спектральных линий элементов, образующих включения, — Al, Ca, Mg, Mn и серы — проводили в условиях, рекомендованных производителем спектрометра (табл. 2) в атмосфере аргона особой чистоты марки 6,0.

В связи с отсутствием стандартных образцов оксисульфидов объемную долю Al_2O_3MnS , $Al_2O_3MnSMgO$, $Al_2O_3MnSCaS$, $Al_2O_3CaOCaS$, $Al_2O_3CaOMgOCaS$ в стали предварительно определяли по ASTM E1245 (способ 3) с использованием СЭМ серии MIRA3 (TESCAN, Чехия) с ЭДС-детектором для рентгеноспектрального микроанализа модели ULTIM MAX (OXFORD Instruments, Великобритания), оснащенного системой автоматизированного определения неметаллических включений Aztec. Массовую долю оксисульфидов (x , % масс.) рассчитывали по формуле:

$$x = \omega/2 \quad (1)$$

с учетом принятого допущения, что значение плотности включения равно половине плотности стали [32].

Обсуждение результатов

Условия определения оксисульфидов в конструкционной стали изучали в три этапа. На первом этапе для повышения точности результатов определения компонентов, входящих в состав HMB, корректировали градуировочные графики

Таблица 3. Характеристики градуировочных графиков для определения Al, Ca, Mn и серы методом ИАЭС
Table 3. Characteristics of calibration curves for the determination of Al, Ca, Mn and sulfur by SAES method

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Диапазон определяемых содержаний, % масс.	Уравнение градуировочной зависимости		R^2
Al	394,4	0,0001 – 0,094	Исх.	$y = 1,669x + 0,007$	0,9922
			Скорр.	$y = 1,675x + 0,007$	0,9921
Ca	396,85	0,00001 – 0,0026	Исх.	$y = 369,8x + 0,2$	0,9853
			Скорр.	$y = 391,7x + 0,2$	0,9726
Mn	293,31	0,0001 – 2,23	Исх.	$y = 0,070x^3 - 0,489x^2 + 1,837x + 0,004$	0,9969
			Скорр.	$y = 0,045x^3 - 0,413x^2 + 1,792x + 0,007$	0,9978
S	180,73	0,0002 – 0,02	Исх.	$y = 431002x + 2475$	0,9063
			Скорр.	$y = 416682x + 2539$	0,9098

Таблица 4. Результаты определения Al, Ca, Mg, Mn и серы в СО стали ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Table 4. Results of Al, Ca, Mg, Mn and sulfur determination in CRM of steel ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Компонент	Индекс СО	Содержание, % масс.			S_r	$t_{\text{экрп}}$
		Аттестованное	Найденное, $\bar{x} \pm \Delta$			
Al	УГ 96	0,031	Исх.	$0,032 \pm 0,001$	0,02	2,00
			Скорр.	$0,033 \pm 0,006$	0,07	1,75
Ca	С 042	0,0010	Исх.	$0,0014 \pm 0,0005$	0,1	3,46
			Скорр.	$0,0011 \pm 0,0007$	0,3	0,40
Mg	BS 4942 А	0,0004	Исх.	$0,0003 \pm 0,0001$	0,2	2,00
Mn	ИСО УГ 124	1,41	Исх.	$1,37 \pm 0,03$	0,008	5,50
			Скорр.	$1,40 \pm 0,01$	0,004	4,00
Сера	SPL LA-0B	0,0023	Исх.	$0,0022 \pm 0,0001$	0,03	2,00
			Скорр.	$0,0023 \pm 0,0001$	0,03	1,00

путем добавления дополнительных точек. На втором — разрабатывали алгоритмы учета единичных выбросов искр компонентов и формулы пересчета на соответствующий тип НМВ. Точность определения НМВ улучшили на третьем этапе разработки методики за счет оптимизации параметров измерений — времени задержки измерения интенсивности спектральной линии и количества обрабатываемых искр.

Поскольку содержание НМВ прямо пропорционально общему содержанию компонентов, их образующих, с увеличением точности определения Al, Ca, Mg, Mn и серы увеличивается точность определения включений. Содержание, например, оксидных включений можно рассчитать по формуле:

$$C_{\text{Э}_x\text{O}_y} = C_{\text{Э}} K_{\text{Э}_x\text{O}_y} \text{Э}_i \text{Ratio}, \quad (2)$$

где $C_{\text{Э}_x\text{O}_y}$ — содержание оксидного включения; $C_{\text{Э}}$ — общее содержание компонента, полученное по градуировочному графику; $K_{\text{Э}_x\text{O}_y}$ — коэффициент пересчета содержания компонента в соответствующий оксид; $\text{Э}_i \text{Ratio}$ — значение соотношения содержания компонента в составе оксид-

ного включения к его общему содержанию. Для улучшения точности определения Al, Ca, Mn и серы, образующих оксисульфиды в конструкционной стали, провели корректировку градуировочных графиков (табл. 3) нанесением дополнительных точек, соответствующих содержанию компонентов в монолитных стандартных образцах стали ИСО 004, ИСО УГ 2л, ИСО УГ 3л, ИСО УГ 8л, УГ 82, УГ 88, УГ 91, УГ 95, ИСО УГ 102, ИСО УГ 112, ИСО УГ 113, ИСО УГ 114, ИСО УГ 117, ИСО УГ 125, РГ 28а, СОП 50, NCS HS11717а-4, NCS HS11717а-5, NCS HS11717а-6. Это позволило улучшить чувствительность определения Al и Ca и увеличить коэффициент корреляции градуировочных зависимостей для определения марганца и серы (табл. 3).

Правильность определения Al, Ca, Mg, Mn и серы по исходным (исх.) и скорректированным (скорр.) градуировочным графикам проверяли путем анализа стандартных образцов стали УГ 96, С 042, BS 4942 А, ИСО УГ 124, SPL LA-0B (табл. 4). Тестовая статистика Стьюдента не выявила систематической погрешности ($t_{\text{экрп}}(\text{скорр.}) < t_{\text{табл}}$) и показала увеличение точности резуль-

татов определения, полученных по скорректированным градуировочным графикам ($t_{\text{экс}}(\text{сopp.}) < t_{\text{экс}}(\text{исх})$). Значения относительного стандартного отклонения S_r (0,004 – 0,3), рассчитанные по значениям содержания Al, Ca, Mg, Mn и серы после корректировки градуировочных графиков, свидетельствуют об удовлетворительной прецизионности определения компонентов (см. табл. 4).

На втором этапе разработки методики определения оксисульфидов предложены алгоритмы учета единичных искр в сочетании с псевдоформулой, обеспечивающие правильность определения типа и содержания включений. Основное и необходимое допущение, позволяющее выполнить задачу второго этапа, — формулы оксисульфидов на основании предварительного определения типа включений методом СЭМ с ЭДС представлены как $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$.

Для учета единичных искр, соответствующих определенным типам оксисульфидов, скорректированы ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$), разработаны ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$) или использованы рекомендованные производителем спектрометра ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$) алго-

ритмы на базе шаблона SdatQuIC в программной опции Spark-DAT. SdatQuIC позволяет вычислять соотношение между содержанием нерастворимой формы компонента, образующей включение соответствующего типа, и общим содержанием компонента в образце. Предложенные алгоритмы исключают ложноположительную регистрацию сигналов за счет одновременного учета всплеск интенсивности аналитических линий компонентов, образующих оксисульфид, и фильтрации всплеск, которые потенциально принадлежат НМВ другого типа (табл. 5).

Основными переменными алгоритма (см. табл. 5, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$) являются: 500 — номер искры, с которой начинается учет скачков интенсивности; 1500 — номер искры, на которой заканчивается учет скачков интенсивности; Al07_0 — аналитическая линия алюминия; Ca03_0 — аналитическая линия кальция; Mg03_0 — аналитическая линия магния; S01_0 — аналитическая линия серы; a — группа переменных учета пиков высокой интенсивности Al, Ca, Mg, серы; b — группа переменных, ограничивающая максимальную величину скачков интенсивности; c — коэффициенты, учитывающие аномальные искры; d — переменная, обеспечивающая коррект-

Таблица 5. Алгоритмы учета искр, соответствующих включениям

Table 5. Algorithms for accounting sparks corresponding to inclusions

Оксисульфид	Обозначение алгоритма	Алгоритм
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$	AlS CaMg <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$	AlMgMnS <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Mg03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$	AlCaMnS <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$	AlCaS_Mg <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c, d)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$	AlCaMgS <i>iRatio</i>	SdatQuIC4 (500, 1500, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c, d)

Таблица 6. Расчетные формулы для определения содержания оксисульфидов

Table 6. Calculation formulae for determining the concentration of oxysulfides

Оксисульфид	Формула	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlS_CaMg } iRatio \cdot 3,50$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Mn03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlS_CaMg } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlMgMnS } iRatio \cdot 4,24$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Mg03_8} \cdot 1,67 + \text{Mn03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlMgMnS } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlCaMnS } iRatio \cdot 4,83$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Ca03_8} + \text{Mn03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlCaMnS } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlCaS_Mg } iRatio \cdot 4,26$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Ca03_8} \cdot 1,40 + \text{Ca03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlCaS_Mg } iRatio \cdot 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$	№ 1	$\text{Al07_8} \cdot \text{AlCaMgS } iRatio \cdot 5,01$
	№ 2	$(\text{Al07_8} \cdot 1,89 + \text{Ca03_8} \cdot 1,40 + \text{Mg03_8} \cdot 1,67 + \text{Ca03_8} + \text{S01_8}) \cdot \text{AlCaMgS } iRatio \cdot 0,5$

Примечание. Al07_8, Mn03_8, S01_8, Mg03_8, Ca03_8 — обозначение содержаний алюминия, марганца, серы, магния и кальция, определенных по соответствующим аналитическим линиям (см. табл. 1); 0,5 — поправочный коэффициент.

ность вычисления отношения интенсивностей, соответствующих содержанию компонента во включении и его общему содержанию.

Для определения содержания оксисульфидов предложено два варианта псевдоформул (табл. 6). В основе первого варианта псевдоформулы лежит логика, заложенная в ПО оборудования, согласно которой SdatQuIC, вне зависимости от количества скомбинированных для обработки вспышек искр каналов, представляет собой соотношение содержания первого компонента во включении соответствующего типа к общему содержанию компонента, растворенного в матрице. В нашем случае первым компонентом является Al, поэтому расчетная формула в качестве основных множителей содержит содержание Al и коэффициент его пересчета (рассчитанный по атомным массам) в соответствующий оксисульфид ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$): 3,50; 4,24; 4,83; 4,26; 5,01 соответственно. Во втором варианте расчетной формулы один из множителей представлен суммой содержаний компонентов, составляющих включение, с учетом коэффициентов пересчета в соответствующие оксиды (Al_2O_3 , MgO , CaO): 1,89; 1,67; 1,40 соответственно.

Выбор подходящего для количественной оценки сочетания алгоритма с псевдоформулой проводили на основании тестовой статистики Стьюдента путем сопоставления результатов определения оксисульфидов разных типов ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$) методами ИАЭС и СЭМ с ЭДС в образце конструкционной стали с маркировкой 72-2-1-6 (табл. 7). Значение

содержания оксисульфидов x_O , полученное методом СЭМ с ЭДС, принято в качестве опорного.

Удовлетворительные результаты ($t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}}$) получены по псевдоформуле № 2 для оксисульфидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$ (см. табл. 7). Поскольку тестовая статистика Стьюдента при интерпретации данных по оксисульфидам отдельных типов не показала 100 %-ного прохождения по критерию ни для одного из рассматриваемых вариантов формул, предложено в дальнейшем проводить сравнение результатов, предварительно просуммировав содержания оксисульфидов отдельных типов. Этот способ хорошо согласуется с общепринятым предоставлением данных, полученных методом СЭМ с ЭДС, и позволяет нивелировать эффект от вклада допущений в интерпретацию результатов.

Таким образом, на втором этапе исследования статистически подтверждены максимальная близость опорных и найденных содержаний оксисульфидов ($t_{\text{экс}} = 0,11 < t_{\text{табл}} = 2,26$) и отсутствие систематической погрешности при условии суммирования включений всех соответствующих типов, определенных по разработанным алгоритмам в сочетании с расчетной формулой № 2 (см. табл. 7).

Так как псевдоформула является многопараметрической функцией, объединяющей алгоритмы подсчета искр, измерения интенсивностей и определения компонентов, на третьем этапе работы для повышения точности определения оксисульфидов выбирали количество искр, подлежащих обработке, и время задержки интегрирования аналитического сигнала компонентов, образующих включения.

Таблица 7. Результаты определения оксисульфидов в конструкционной стали 72-2-1-6 по стандартной (ASTM E1245, способ 3) и разработанной методикам ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,26$)

Table 7. Results of the oxysulfide determination in 72-2-1-6 construction steel according to the standard (ASTM E1245, method 3) and developed methods ($n = 10$; $P = 0.95$; $t_{\text{tabl}} = 2.26$)

Оксисульфид	Содержание, % масс.			S_r	$t_{\text{экс}}$
	Опорное, x_O	Формула	Найденное, $\bar{x} \pm \Delta$		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnS}$	0,00041	1	$0,00021 \pm 0,00016$	1,1	2,67
		2	$0,0012 \pm 0,0009$	1,1	1,97
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSMgO}$	0,0029	1	$0,00021 \pm 0,00017$	1,2	35,6
		2	$0,0010 \pm 0,0008$	1,2	5,33
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnSCaS}$	0,00068	1	$0,00028 \pm 0,00023$	1,2	3,89
		2	$0,0012 \pm 0,0010$	1,2	1,09
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOCaS}$	0,00003	1	$0,00008 \pm 0,00008$	1,4	1,41
		2	$0,00002 \pm 0,00002$	1,4	1,38
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaOMgOCaS}$	0,0001	1	$0,0044 \pm 0,0012$	0,4	8,30
		2	$0,0008 \pm 0,0002$	0,4	7,54
Сумма оксисульфидов	0,0041	1	$0,0052 \pm 0,0012$	0,3	1,97
		2	$0,0042 \pm 0,0027$	0,9	0,11

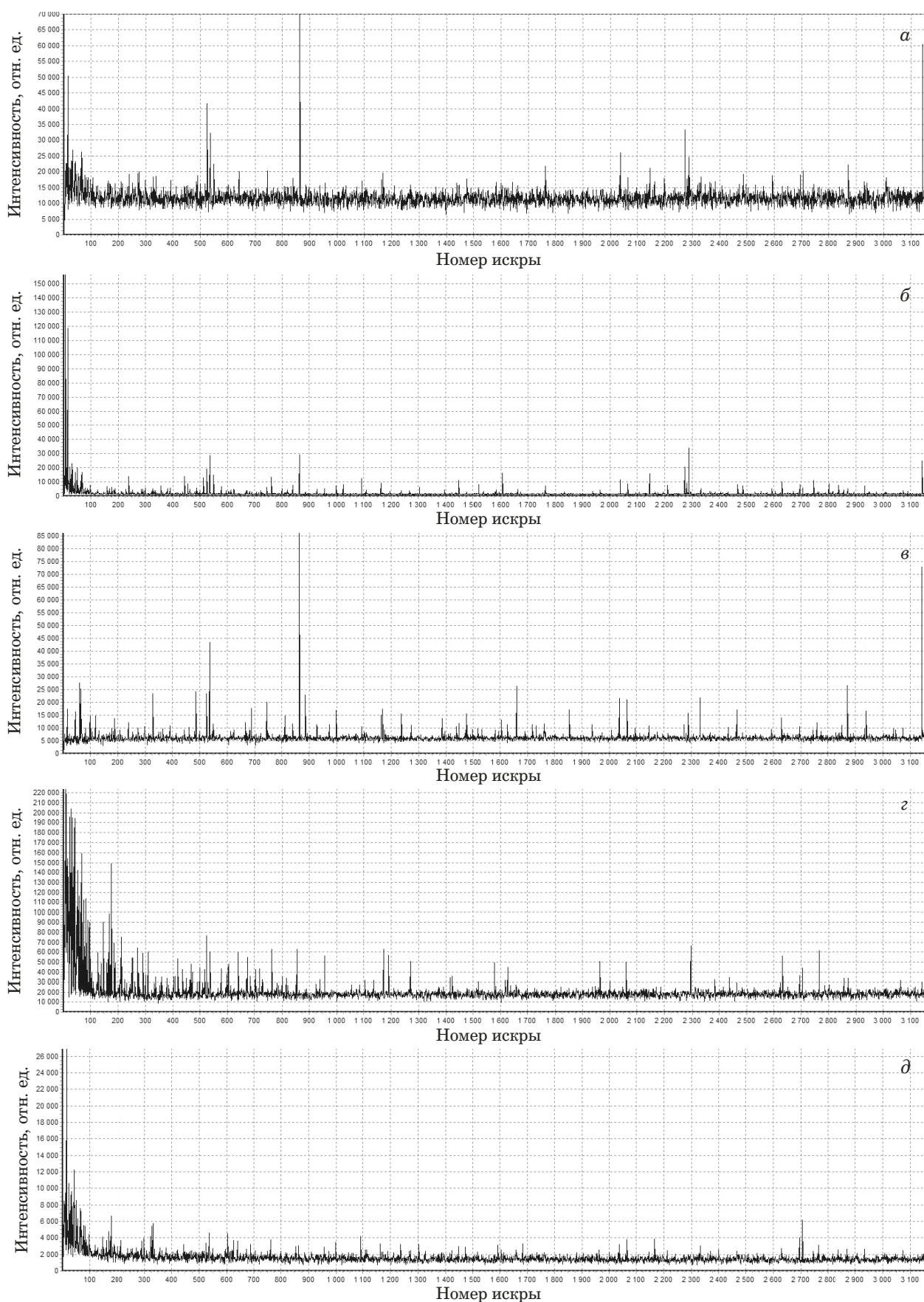


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий компонентов от номера искры в образце конструкционной стали 72-2-1-6: *a* — Al; *б* — Ca; *в* — Mg; *г* — Mn; *д* — серы

Fig. 2. Dependence of the intensity of the lines of individual elements on the spark number in the sample of 72-2-1-6 construction steel: *a* — Al; *b* — Ca; *c* — Mg; *d* — Mn; *e* — sulfur

Таблица 8. Результаты определения оксисульфидов при различных значениях искрового интервала и времени задержки измерений ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,26$; $x_{\text{O}} = 0,0041\%$)

Table 8. Results of determining the oxysulfides at different spark intervals and measurement delay times ($n = 10$; $P = 0.95$; $t_{\text{tabl}} = 2.26$; $x_{\text{O}} = 0.0041\%$)

Номер серии	Параметр		Содержание оксисульфидов, $\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	$t_{\text{эксп}}$
	Искровой интервал			
	Номер искры начала учета	Номер искры завершения учета		
1	1	3160	0,005 ± 0,003	0,68
2	100	3160	0,0087 ± 0,0067	1,53
3	200	3160	0,0074 ± 0,0039	1,87
4	300	3160	0,0082 ± 0,0064	1,46
5	400	3160	0,0059 ± 0,0032	1,24
6	500	3160	0,003 ± 0,002	1,20
7	500	1500	0,0042 ± 0,0027	0,11
8	500	1700	0,0072 ± 0,0048	1,44
9	500	1900	0,0041 ± 0,0036	0,01
10	500	2200	0,0040 ± 0,0042	0,07
11	500	2500	0,018 ± 0,024	1,30
12	500	2800	0,0033 ± 0,0019	1,01
	Время задержки измерения, мкс			
1		0	0,00019 ± 0,00008	109,14
2		10	0,00039 ± 0,00038	22,23
3		20	0,0056 ± 0,0026	1,29
4		30	0,0057 ± 0,0035	1,05
5		40	0,0049 ± 0,0026	0,73
6		50	0,0038 ± 0,0019	0,35
7		60	0,0024 ± 0,0015	2,67
8		70	0,0037 ± 0,0024	0,35
9		80	0,0098 ± 0,0088	1,46
10		90	0,0051 ± 0,0043	0,54
11		100	0,0014 ± 0,0011	5,37
12		110	0,0045 ± 0,0040	0,23
13		130	0,007 ± 0,004	1,36
14		150	0,0015 ± 0,0016	3,65
15		170	0,0030 ± 0,0054	0,45

С применением простого теста Стьюдента исследовали возможность высокоточного определения оксисульфидов, состоящих из Al, Ca, Mg, Mn и серы, в искровом диапазоне 1 – 3160 (рис. 2, $a - d$). Минимальное экспериментальное значение критерия Стьюдента $t_{\text{эксп}} = 0,01$ соответствует искровому интервалу 500 – 1900 (табл. 8).

Задержка времени интегрирования означает, что система детектирования считывает аналитический сигнал каждой искры в заданный интервал через определенный временной промежуток. Для образца конструкционной стали 72-2-1-6 рассмотрено пятнадцать различных вариантов задержки времени интегрирования, мкс: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 130,

150 и 170 (см. табл. 8). Установлено, что правильность определения оксисульфидов можно повысить при задержке измерения аналитического сигнала компонентов 110 мкс ($t_{\text{эксп}} = 0,23$).

В результате проведенных исследований скорректированы алгоритмы обработки искровых диаграмм (номера искры начала и окончания учета скачков интенсивности, 500 и 1900 соответственно) для оксисульфидов отдельных типов (табл. 9) с временем задержки интегрирования для Al, Ca, Mg, Mn и серы 110 мкс. Для расчета содержания включений рекомендовано сочетать алгоритмы с формулой № 2 с последующим суммированием содержаний оксисульфидов отдельных типов.

Таблица 9. Алгоритмы и псевдоформулы для определения НМВ в конструкционной стали методом ИАЭС**Table 9.** Algorithms and pseudo-formulas for determining NMI in construction steels by SAES method

Оксисульфид	Обозначение параметра	Запись параметра в ПО
Al ₂ O ₃ MnS	AlS_CaMg <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Mn03_8 + S01_8) · AlS_CaMg <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ MnSMgO	AlMgMnS <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Mg03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Mg03_8 · 1,67 + Mn03_8 + S01_8) · AlMgMnS <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ MnSCaS	AlCaMnS <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mn03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Ca03_8 + Mn03_8 + S01_8) · AlCaMnS <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ CaOCaS	AlCaS_Mg <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Ca03_8 · 1,40 + Ca03_8 + S01_8) · AlCaS_Mg <i>iRatio</i> · 0,5
Al ₂ O ₃ CaOMgOCaS	AlCaMgS <i>iRatio</i> № 2	SdatQuIC4 (500, 1900, Al07_0, Ca03_0, Mg03_0, S01_0, a, b, c).d (Al07_8 · 1,89 + Ca03_8 · 1,40 + Mg03_8 · 1,67 + Ca03_8 + S01_8) · AlCaMgS <i>iRatio</i> · 0,5

Таблица 10. Результаты определения оксисульфидов в промышленных образцах конструкционной стали по стандартной и разработанной методикам ($N = 3$; $n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)**Table 10.** Results of determining oxysulfides in industrial samples of construction steels according to standard and developed methods ($N = 3$; $n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Маркировка образца	Содержание оксисульфидов, % масс.		S_r	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, σ_r^2 , % масс.	Предел повторяемости, r , % масс.	$t_{\text{эксп}}$
	СЭМ с ЭДС, x_0	ИАЭС, $\bar{x} \pm \Delta$				
27-2-2-6	0,0020	0,0023 ± 0,0012	0,22	0,0039	0,018	0,97
69-4-1-2	0,0035	0,0050 ± 0,0048	0,39	0,0044	0,020	1,36
72-2-1-2	0,0038	0,0039 ± 0,0020	0,21	0,0040	0,018	0,21
75-2-1-2	0,0028	0,0020 ± 0,0015	0,30	0,0033	0,015	2,20

Разработанный способ определения оксисульфидов методом ИАЭС апробирован при анализе четырех образцов проката конструкционной низколегированной марганцовистой стали. Для образцов стали проведено три серии определений ($N = 3$) оксисульфидов в условиях внутривлабораторной прецизионности с десятью параллельными определениями ($n = 10$) в каждой серии (табл. 10).

На основании рекомендаций РМГ 61 рассчитаны показатели и пределы повторяемости для десяти параллельных определений, а также относительные стандартные отклонения определения НМВ методом ИАЭС (см. табл. 10). Предложенный усовершенствованный вариант метода ИАЭС позволяет определять оксисульфиды в конструкционной стали с достаточной для спектральных методов прецизионностью: значения S_r не превышают 0,39, тестовая статистика Стьюдента подтвердила отсутствие систематической погрешности результатов.

Заключение

В результате проведенного исследования показана возможность экспрессного определения неметаллических включений в конструкционной стали, легированной марганцем, методом искро-

вой атомно-эмиссионной спектрометрии. При этом суммарная продолжительность проведения анализа с учетом подготовки проб сокращена с 18 ч (СЭМ с ЭДС) до 10 мин (ИАЭС). Рассчитаны метрологические характеристики определения суммы оксисульфидов в конструкционных сталях. Разработанный усовершенствованный вариант метода ИАЭС может быть рекомендован к применению в лабораториях металлургических предприятий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малахов Н. В., Мотовилина Г. Д., Хлусова Е. И. и др. Структурная неоднородность и методы ее снижения для повышения качества конструкционных сталей / Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 52 – 64.
2. Губенко С. И., Парусов В. В., Деревянченко И. В. Неметаллические включения в стали. — Донецк: АРТ-ПРЕСС, 2005. — 536 с.
3. Гун Г. С., Селиванова Е. С., Полякова М. А. Сравнительный анализ требований стандартов на определение неметаллических включений в стали и сплавах / Качество в обработке материалов. 2016. Т. 2. № 6. С. 33 – 39.
4. Илькун В. И., Ульева Г. А., Решоткина Е. Н. и др. Влияние неметаллических включений на образование трещин / Труды ун-та. 2020. № 4(81). С. 18 – 23.

5. **Ånmark N., Karasev A., Jönsson P. G.** The effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels / *Materials*. 2015. Vol. 8. N 2. P. 751 – 783. DOI: 10.3390/ma8020751
6. **Федосеева Е. М.** Изучение неметаллических включений в металле трубных сталей с применением термического анализа / *Вест. Пермского нац. исслед. политехнич. ун-та. Машиностроение, материаловедение*. 2014. Т. 16. № 3. С. 30 – 36.
7. **Yang W., Peng K., Zhang L., et al.** Deformation and fracture of non-metallic inclusions in steel at different temperatures / *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. N 6. P. 15016 – 15022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.066
8. **Vasconcellos da Costa e Silva A. L.** The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications / *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. N 2. P. 2408 – 2422. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.009
9. **Toribio J., Ayaso F. -J., González B., et al.** Fracture behaviour of high-strength cold-drawn pearlitic steel wires: The role of non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2021. Vol. 33. P. 1203 – 1208. DOI: 10.1016/j.prostr.2021.10.136
10. **Scorza D., Carpinteri A., Ronchei C., et al.** A novel methodology for fatigue assessment of high strength steels with non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2022. Vol. 39. P. 503 – 508. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.03.123
11. **Vantadori S., Ronchei C., Scorza D., et al.** Influence of non-metallic inclusions on the high cycle fatigue strength of steels / *Int. J. Fatigue*. 2022. Vol. 154. 106553. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106553
12. **Sidorova E., Karasev A., Kuznetsov D., et al.** Investigation of the initial corrosion destruction of a metal matrix around different non-metallic inclusions on surfaces of pipeline steels / *Materials*. 2022. Vol. 15. N 7. 2530. DOI: 10.3390/ma15072530
13. **Lou X., Andresen P. L., Rebak R. B.** Oxide inclusions in laser additive manufactured stainless steel and their effects on impact toughness and stress corrosion cracking behavior / *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 499. P. 182 – 190. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.036
14. **Григорович К. В., Красовский П. В., Трушников А. С.** Анализ неметаллических включений — основа контроля качества стали и сплавов / *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6. № 2. С. 133 – 142.
15. **Сидоренко Т. И., Возная В. И., Белаш Ю. С., Ермаченко Е. В.** Автоматический анализ неметаллических включений в стали с помощью электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором / *Литье и металлургия*. 2022. № 1. С. 64 – 69. DOI: 10.21122/1683-6065-2022-1-64-69
16. **Морозов А. О., Погодин А. М., Комолова О. А. и др.** Контроль оксидных неметаллических включений в процессе производства ИФ стали / *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2020. Т. 63. № 10. С. 782 – 790. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-782-790
17. **Григорович К. В., Алпатов А. В., Румянцев Б. А. и др.** Исследование форм присутствия и содержания легких элементов в мелкодисперсных порошках интерметаллида Nb₃Al / *Перспективные материалы*. 2015. № 11. С. 79 – 87.
18. **Sawafuji Y.** Automatic ultrasonic testing of non-metallic inclusions detectable with size of several tens of micrometers using a double probe technique along the longitudinal axis of a small-diameter bar / *ISIJ Int.* 2021. Vol. 61. N 1. P. 1 – 10. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-248
19. **Игнатов М. Н., Игнатова А. М., Канина А. Е.** Идентификация и изучение свойств неметаллических включений в сварных соединениях / *Изв. вузов. Поволжский регион. Технические науки*. 2013. № 2(26). С. 140 – 148.
20. **Tian L., Liu L., Ma B., et al.** Evaluation of maximum non-metallic inclusion sizes in steel by statistics of extreme values method based on Micro-CT imaging / *Metall. Res. Technol.* 2022. Vol. 119. N 2. P. 1 – 8. DOI: 10.1051/metal/2022016
21. **Федосеева Е. М.** Изучение неметаллических включений в металле трубных сталей с применением термического анализа / *Вест. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение*. 2014. Т. 16. № 3. С. 30 – 36.
22. **Imashuku S., Wagatsuma K.** Cathodoluminescence analysis of nonmetallic inclusions in steel deoxidized and desulfurized by rare-earth metals (La, Ce, Nd) / *Metall. Mater. Trans. B*. 2020. Vol. 51. N 1. P. 79 – 84. DOI: 10.1007/s11663-019-01732-8
23. **Vlaicu G., Popescu V., Parsan F., et al.** Control of Ca in steels using spark data technique / *Rom. Rep. Phys.* 2010. Vol. 62. N 2. P. 350 – 359.
24. **Уманский А. А., Головатенко А. В., Симачев А. С.** Исследования неметаллических включений в рельсах из электросталей, легированных хромом / *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 12. С. 936 – 942. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-936-942
25. **Бокк Д. Н., Лабусов В. А.** Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с иксовым возбуждением (обзор) / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 12. С. 5 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19
26. **Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А.** Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с иксовым возбуждением / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 1. С. 92 – 97.
27. **Pande M. M., Guo M., Dumarey R., et al.** Determination of Steel Cleanliness in Ultra Low Carbon Steel by Pulse Discrimination Analysis-Optical Emission Spectroscopy Technique / *ISIJ Int.* 2011. Vol. 51. N 11. P. 1778 – 1787. DOI: 10.2355/isijinternational.51.1778
28. **Kaushik P., Lehmann J., Nadif M.** State of the art in control of inclusions, their characterization, and future requirements / *Metall. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. N 4. P. 710 – 725. DOI: 10.1007/s11663-012-9646-2
29. **Bengtson A., Sedlakova M., Schmitz H.-U., et al.** EUR 25153. Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI). European commission final report. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. — 138 p. DOI: 10.2777/58274
30. **Meilland R., Dosdat L.** Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping / *Metall. Res. Technol.* 2002. Vol. 99. N 4. P. 373 – 382. DOI: 10.1051/metal:2002128
31. **Pissenberger A., Pissenberger E.** Automatic cleanness determination of production samples with OES/PDA / *BHM Berg und Huettenmaennische Monatshefte*. 2007. Vol. 1. N 152. P. 13 – 17. DOI: 10.1007/s00501-006-0265-6
32. **Janis D., Karasev A., Jönsson P. G.** Evaluation of Inclusion Characteristics in Low-Alloyed Steels by Mainly Using PDA/OES Method / *ISIJ Int.* 2015. Vol. 55. N 10. P. 2173 – 2181. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-172

REFERENCES

1. **Malakhov N. V., Motovilina G. D., Khlusova E. I., et al.** Structural heterogeneity and methods of its reduction for improvement of quality of structural steels / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2009. N 3(59). P. 52 – 64 [in Russian].
2. **Gubenko S. I., Parusov V. V., Derevyanchenko I. V.** Non-metallic inclusions in steel. — Donetsk: ART-PRESS, 2005. — 536 p. [in Russian].
3. **Gun G. S., Selivanova E. S., Polyakova M. A.** Comparative analysis of the requirements in standards to assess the content of non-metallic inclusions in steel and alloys / *Kachestvo Obrab. Mater.* 2016. N 2(6). P. 33 – 39 [in Russian].
4. **Ilkun V. I., Ulyeva G. A., Reshetkina E. N., et al.** Influence of non-metallic inclusions on the formation of cracks / *Tr. Univ.* 2020. N 4(81). P. 18 – 23 [in Russian].
5. **Ånmark N., Karasev A., Jönsson P. G.** The effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels / *Materials*. 2015. Vol. 8. N 2. P. 751 – 783. DOI: 10.3390/ma8020751
6. **Fedosееva E. M.** The study of non-metallic inclusions in metal pipe steels using thermal analysis / *Vestn. Perm. Univ. Mashinostroyeniye, Materialovedeniye*. 2014. Vol. 16. N 3. P. 30 – 36 [in Russian].

7. **Yang W., Peng K., Zhang L., et al.** Deformation and fracture of non-metallic inclusions in steel at different temperatures / *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. N 6. P. 15016 – 15022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.066
8. **Vasconcellos da Costa e Silva A. L.** The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications / *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. N 2. P. 2408 – 2422. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.009
9. **Toribio J., Ayaso F.-J., González B., et al.** Fracture behaviour of high-strength cold-drawn pearlitic steel wires: The role of non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2021. Vol. 33. P. 1203 – 1208. DOI: 10.1016/j.prostr.2021.10.136
10. **Scorza D., Carpinteri A., Ronchei C., et al.** A novel methodology for fatigue assessment of high strength steels with non-metallic inclusions / *Procedia Struct. Integr.* 2022. Vol. 39. P. 503 – 508. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.03.123
11. **Vantadori S., Ronchei C., Scorza D., et al.** Influence of non-metallic inclusions on the high cycle fatigue strength of steels / *Int. J. Fatigue.* 2022. Vol. 154. 106553. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106553
12. **Sidorova E., Karasev A., Kuznetsov D., et al.** Investigation of the initial corrosion destruction of a metal matrix around different non-metallic inclusions on surfaces of pipeline steels / *Materials.* 2022. Vol. 15. N 7. 2530. DOI: 10.3390/ma15072530
13. **Lou X., Andresen P. L., Rebak R. B.** Oxide inclusions in laser additive manufactured stainless steel and their effects on impact toughness and stress corrosion cracking behavior / *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 499. P. 182 – 190. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.036
14. **Grigorovitch K. V., Krasovsky P. V., Trushnikova A. S.** Analysis of non-metallic inclusions — the basis for quality control of steel and alloys / *Anal. Kontrol'.* 2002. Vol. 6. N 2. P. 133 – 142 [in Russian].
15. **Sidorenko T. I., Voznaya V. I., Belash Yu. S., Ermachenok E. V.** Automatic analysis of nonmetallic inclusions in steel using electron microscope with energy dispersive microprobe / *Lit'e Metallurg.* 2022. N 1. P. 64 – 69 [in Russian]. DOI: 10.21122/1683-6065-2022-1-64-69
16. **Morozov A. O., Pogodin A. M., Komolova O. A., et al.** Control of oxide non-metallic inclusions in production of if steel / *Izv. Vuzov. Chern. Metallurgiya.* 2020. Vol. 63. N 10. P. 782 – 790 [in Russian]. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-782-790
17. **Grigorovich K. V., Alpatov A. V., Rumyantsev B. A., et al.** Study of powders presence and contents of light elements in finely divided Nb₃Al / *Mater. Appl. Res.* 2016. N 7. P. 310 – 315. DOI: 10.1134/S207511331G02012X
18. **Sawafuji Y.** Automatic ultrasonic testing of non-metallic inclusions detectable with size of several tens of micrometers using a double probe technique along the longitudinal axis of a small-diameter bar / *ISIJ Int.* 2021. Vol. 61. N 1. P. 1 – 10. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-248
19. **Ignatov M. N., Ignatova A. M., Kanina A. E.** Identification and properties of nonmetallic inclusions in welded joints / *Izv. Vuzov. Povolzh. Region. Tekhn. Nauki.* 2013. N 2(26). P. 140 – 148 [in Russian].
20. **Tian L., Liu L., Ma B., et al.** Evaluation of maximum non-metallic inclusion sizes in steel by statistics of extreme values method based on Micro-CT imaging / *Metall. Res. Technol.* 2022. Vol. 119. N 2. P. 1 – 8. DOI: 10.1051/metal/2022016
21. **Fedoseeva E. M.** The study of non-metallic inclusions in metal pipe steels using thermal analysis / *Vestn. Perm. Nats. Issl. Politekh. Univ. Mashinostr. Materialoved.* 2014. Vol. 16. N 3. P. 30 – 36 [in Russian].
22. **Imashuku S., Wagatsuma K.** Cathodoluminescence analysis of nonmetallic inclusions in steel deoxidized and desulfurized by rare-earth metals (La, Ce, Nd) / *Metall. Mater. Trans. B.* 2020. Vol. 51. N 1. P. 79 – 84. DOI: 10.1007/s11663-019-01732-8
23. **Vlaicu G., Popescu V., Parsan F., et al.** Control of Ca in steels using spark data technique / *Rom. Rep. Phys.* 2010. Vol. 62. N 2. P. 350 – 359.
24. **Umanskii A. A., Simachev A. S., Golovatenko A. V.** Nonmetallic inclusions in rails made of electro-steel alloyed with chromium / *Izv. Vuzov. Chern. Metallurgiya.* 2019. Vol. 62. N 12. P. 936 – 942 [in Russian]. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-936-942
25. **Bock D. N., Labusov V. A.** Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark atomic emission spectrometry (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 5 – 19 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-5-19
26. **Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A.** Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark optical emission spectrometry / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2015. Vol. 81. N 1. P. 92 – 97 [in Russian].
27. **Pande M. M., Guo M., Dumarey R., et al.** Determination of Steel Cleanliness in Ultra Low Carbon Steel by Pulse Discrimination Analysis-Optical Emission Spectroscopy Technique / *ISIJ Int.* 2011. Vol. 51. N 11. P. 1778 – 1787. DOI: 10.2355/isijinternational.51.1778
28. **Kaushik P., Lehmann J., Nadif M.** State of the art in control of inclusions, their characterization, and future requirements / *Metall. Mater. Trans. B.* 2012. Vol. 43. N 4. P. 710 – 725. DOI: 10.1007/s11663-012-9646-2
29. **Bengtson A., Sedlakova M., Schmitz H.-U., et al.** EUR 25153. Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI). European commission final report. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. — 138 p. DOI: 10.2777/58274
30. **Meilland R., Dosdat L.** Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping / *Metall. Res. Technol.* 2002. Vol. 99. N 4. P. 373 – 382. DOI: 10.1051/metal:2002128
31. **Pissenberger A., Pissenberger E.** Automatic cleanliness determination of production samples with OES/PDA / *BHM Berg und Huettenmaennische Monatshefte.* 2007. Vol. 1. N 152. P. 13 – 17. DOI: 10.1007/s00501-006-0265-6
32. **Janis D., Karasev A., Jönsson P. G.** Evaluation of Inclusion Characteristics in Low-Alloyed Steels by Mainly Using PDA/OES Method / *ISIJ Int.* 2015. Vol. 55. N 10. P. 2173 – 2181. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-172

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-17-25>

НЕДЕСТРУКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ФТОРХИНОЛОНОВОГО РЯДА ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМАРТФОНА

© Василий Григорьевич Амелин^{1,2*}, Олег Эдуардович Емельянов¹

¹ Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87; *e-mail: amelinvg@mail.ru

² Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5.

*Статья поступила 21 июля 2023 г. Поступила после доработки 9 сентября 2023 г.
Принята к публикации 22 ноября 2023 г.*

Предложен способ неdestructивного анализа лекарственных средств на содержание фторхинолонов по диффузному отражению ИК-излучения с использованием смартфона и напечатанного на 3D-принтере устройства. Установлено, что диффузное отражение ИК-излучения с длиной волны 850 нм от таблеток с действующим веществом фторхинолонового ряда можно зафиксировать с помощью камеры смартфона. Блистерная упаковка и оболочка таблетки не препятствуют прохождению излучения, что подтверждено путем сравнения результатов цветометрического определения фторхинолонов в образцах лекарственных средств в упаковке, без нее и на расколе таблетки. Наблюдается корреляция аналитического сигнала и концентрации действующего вещества вне зависимости от варианта исследования. Показана возможность использования хемометрических методов, что позволяет сократить время анализа и визуализировать полученные данные. Массив данных обрабатывали методами главных компонент (PCA), иерархического кластерного анализа (HCA), частичной регрессии метода наименьших квадратов (PLS) и методом наименьших квадратов с применением программного обеспечения PhotoMetrix PRO®. С помощью данных алгоритмов проводили идентификацию препаратов по их производителю. Цветометрические сигналы от таблеток одного производителя образуют отдельные кластеры на диаграммах, построенных с использованием алгоритма HCA. Данные, полученные с помощью PCA, указывают на расположение сигналов от таблеток разных производителей в отдельных квадрантах, что позволяет идентифицировать фармацевтическую компанию, а также и страну производства. Так, препарат «Ципрофлоксацин» с разной концентрацией действующего вещества, изготовленный в России, находится в квадрантах 2 и 4, тогда как препараты, произведенные в Индии, — в квадрантах 1 и 3. Подробно рассмотрено использование хемометрических методов анализа для определения действующих веществ. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,07.

Ключевые слова: фторхинолоны; лекарственные средства; цифровая цветометрия в ближней ИК-области; смартфон; неdestructивный анализ.

NON-DESTRUCTIVE COLORIMETRIC ANALYSIS OF DRUGS FOR FLUOROQUINOLONES USING A SMARTPHONE

© Vasily G. Amelin^{1,2*} Oleg E. Emelyanov¹

¹ Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletov Vladimir State University, 87, Gor'kogo ul., Vladimir, 600000, Russia; *e-mail: amelinvg@mail.ru

² The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, 5, Zvenigorodskoye shosse, Moscow, 123022, Russia.

Received July 21, 2023. Revised September 9, 2023. Accepted November 22, 2023.

A technique for non-destructive analysis of drugs for fluoroquinolones by diffuse reflection of IR radiation using a smartphone and a device printed on a 3D printer is proposed. It is shown that the diffuse reflection of IR radiation (850 nm) from tablets containing fluoroquinolones as an active substance can be recorded by a smartphone camera. The blister pack and the shell of tablets do not interfere with the passage of IR radiation, which is confirmed by a comparative analysis of the results of the colorimetric determination of fluoroquinolones in drug samples in a package, without it, and on a tablet split. A correlation of the analytical signal with the concentration of the active substance is observed regardless of the test option. The possibility of using chemometric methods providing the reduction of the time of analysis and visualization of the data obtained is shown. The dataset was processed by the principal component analysis (PCA), hierar-

chical cluster analysis (*HCA*), partial least squares regression (*PLS*), and the method of least squares using PhotoMetrix PRO® software. The aforementioned algorithms also provided identification of drugs by the manufacturer. Colorimetric signals from tablets of the same manufacturer form separate clusters on the charts constructed using the *HCA* algorithm. Data obtained using *PCA* indicate the location of signals from tablets from different manufacturers in separate quadrants, which makes it possible to identify the pharmaceutical company, as well as the country of manufacture, e.g., the drug Ciprofloxacin with different concentrations of the active substance manufactured in Russia is located in quadrants 2 and 4, whereas the drugs manufactured in India are located in quadrants 1 and 3. The relative standard deviation of the analysis results did not exceed 0.07. The use of chemometric methods of analysis in determination of active substances is considered in detail.

Keywords: fluoroquinolones; drugs; near-infrared (NIR) digital colorimetry; smartphone; non-destructive analysis.

Фторхинолоны (рис. 1) — это антимикробные средства, обладающие мощным бактерицидным действием: они полностью блокируют активность ферментов болезнетворных микроорганизмов [1].

Для подтверждения качества готовых лекарственных средств фторхинолонового ряда предложено использовать спектрофотометрические методы анализа. Так, определение энрофлоксацина и пefлоксацина основано на экстракции хлороформом их ионных пар с бромфеноловым синим и метиловым оранжевым [2]. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне концентраций 2 – 18 и 1 – 40 мкг/мл соответственно. Методику применяли для анализа лекарственных препаратов «Энроксил» и «Пефлацин». Предложена методика определения гатифлоксацина в фармацевтических субстанциях и лекарственных средствах, основанная на экстракции хлороформом ионных пар гатифлоксацина с бромкрезоловым зеленым, бромкрезоловым пурпурным, бромфеноловым синим и бромтимоловым синим [3]. Закон Бера выполняется в диапазоне концентраций 2 – 16 мкг/мл.

Антибиотики фторхинолонового ряда имеют плоское строение молекул (см. рис. 1) и способны флуоресцировать при облучении УФ-излучением [4, 5]. Кроме того, фторхинолоны образуют комплексы с ионами металлов, в частности, с европием (III) и тербием (III): это приводит к sensibilizированной хинолонами флуоресценции ионов лантаноидов, что и используют для определения хинолонов в лекарственных средствах и биологических жидкостях [6]. В рассмотренных работах для регистрации аналитического сигнала используют спектрофлуориметры после соответствующей пробоподготовки (обычно — растворение в воде и экстракция органическими растворителями). Ранее [7, 8] нами было показано использование смартфона для регистрации цветометрического сигнала твердофазной флуоресценции на целлюлозной бумаге и пластинах для ТСХ. Анализируемые таблетки, содержащие хинолоны, растворяли в 0,01 М HCl, каплю раствора помещали на бумагу или пластину для

ТСХ, облучали УФ-излучением (365 нм) и регистрировали флуоресценцию с использованием смартфона. Однако данный прием можно использовать только для флуоресцирующих действующих веществ лекарственных средств, и с его помощью невозможно установить производителя фармпрепарата.

Широко применяемым методом для неразрушающего анализа лекарственных средств и выявления фальсифицированных препаратов является ИК-спектроскопия ($12\,500 - 600\text{ см}^{-1}$) [9]. В работе [10] исследовали таблетки ацетилсалициловой кислоты разных производителей методом спектроскопии в ближней ИК-области ($12\,500 - 4000\text{ см}^{-1}$). С помощью хемометрических методов *PCA* и *SIMCA* по ИК-спектрам таблеток построили модели, которые позволяют проводить идентификацию препарата по производителю и могут быть использованы для выявления фальсификатов.

Идентификация производителей лекарственных средств, содержащих кофеин и парацетамол, с применением спектроскопии в средней ИК-области ($4000 - 600\text{ см}^{-1}$) и спектроскопии КР рассмотрено в работах [11, 12]. Перед анализом таблетки прессовали с бромидом калия. С использованием метода главных компонент лекарственных средства были классифицированы в соответствии с составом и производителем.

Подобные подходы в целом не позволяют обеспечить экспресс-определение действующих веществ антибактериальных препаратов. Альтернативой является использование простых и доступных экспресс-методов анализа. Одно из направлений в данной области — цифровая цветометрия, которую все чаще используют для решения различных проблем аналитического контроля [13 – 15]. Данную группу методов отличают простота аппаратного оформления, возможность использования в качестве цветорегистрирующих устройств цифровой фото-, видео- и оптической офисной техники. Значительный потенциал развития цветометрии обусловлен разработкой современных смартфонов и специализированного программного обеспечения [16, 17].

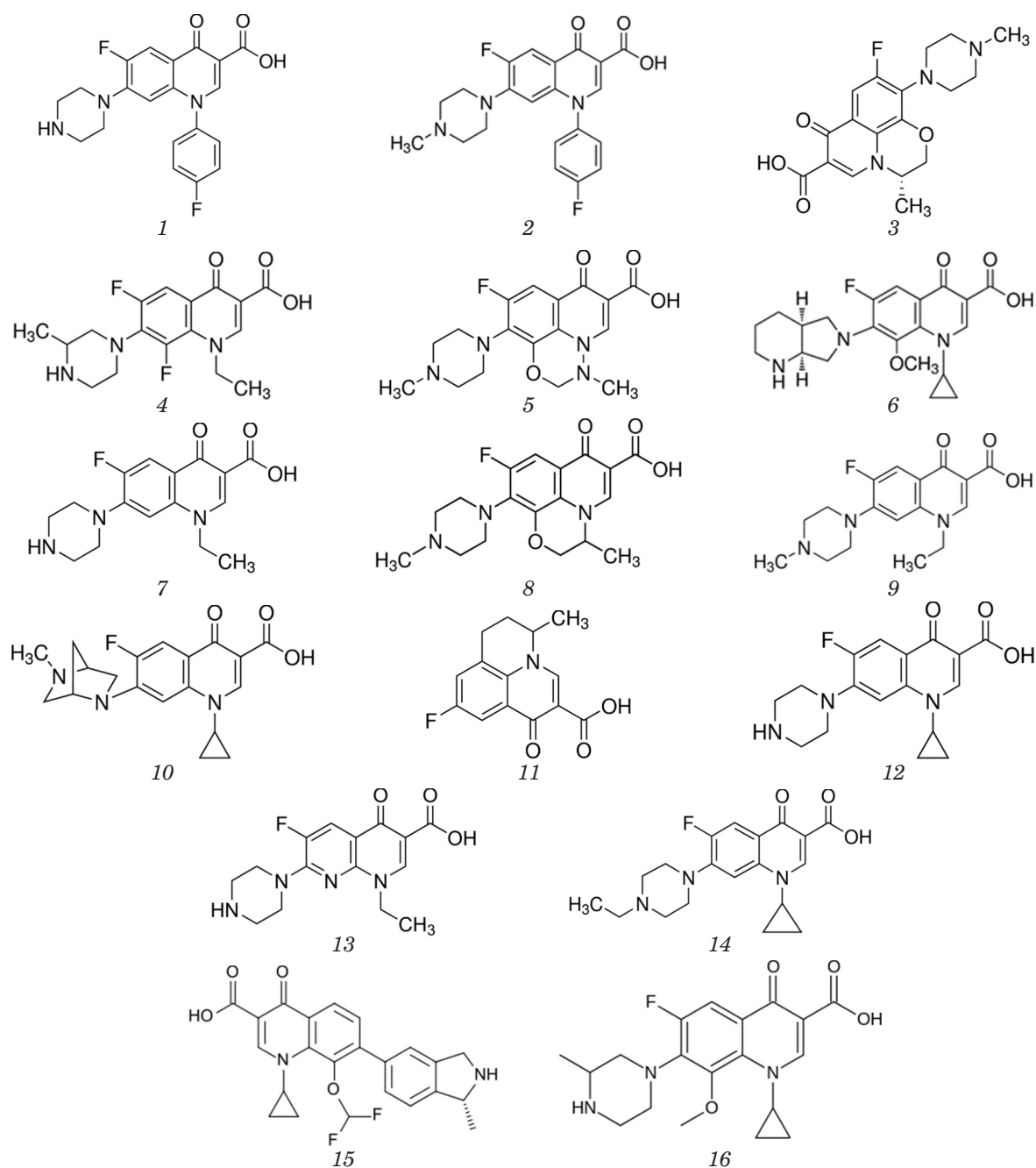


Рис. 1. Структурные формулы антибиотиков фторхинолонового ряда: 1 — сарафлоксацин; 2 — дифлоксацин; 3 — левофлоксацин; 4 — ломефлоксацин; 5 — марбофлоксацин; 6 — моксифлоксацин; 7 — норфлоксацин; 8 — офлоксацин; 9 — пefлоксацин; 10 — данофлоксацин; 11 — флумекин; 12 — ципрофлоксацин; 13 — эноксацин; 14 — энрофлоксацин; 15 — гареноксацин; 16 — гатифлоксацин

Fig. 1. Structural formulas of fluoroquinolone family antibiotics: 1 — sarafloxacin; 2 — difloxacin; 3 — levofloxacin; 4 — lomefloxacin; 5 — marbofloxacin; 6 — moxifloxacin; 7 — norfloxacin; 8 — ofloxacin; 9 — pefloxacin; 10 — danofloxacin; 11 — flumequine; 12 — ciprofloxacin; 13 — enoxacin; 14 — enrofloxacin; 15 — garenoxacin; 16 — gatifloxacin

Достижения последних лет позволяют сделать лабораторные исследования более мобильными и экспрессными.

Цель данной работы состояла в изучении способа оценки качества антибиотиков фторхинолонового ряда цветометрическим методом по диффузному отражению ИК-излучения без извлечения таблеток из блистерной упаковки с использо-

ванием смартфона и приложения PhotoMetrix PRO®.

Экспериментальная часть

В работе использовали устройство-бокс (9 × 12 × 9 см), напечатанный на 3D-принтере, с установленной ИК-светодиодной матрицей SHL0020IR (850 нм) и блоком питания на 4,5 В (три элемента

Таблица 1. Состав лекарственных препаратов и их производители**Table 1.** Composition of drugs and drug manufacturers

Лекарственный препарат (действующее вещество, мг в таблетке)	Вспомогательные вещества	Производитель
Таваник (левофлоксацин 250, 500 мг)	Гипромеллоза, кросповидон, целлюлоза микрокристаллическая, натрия стearилфумарат; оболочка: гипромеллоза, макрогол 8000, титана диоксид (E171), тальк, железа оксид красный (E172), железа оксид желтый (E172)	Санофи Винтроп Индустрия, Франция
Лефлобакт (левофлоксацин 250, 500 и 750 мг)	Кальция стеарат, крахмал 1500, крахмал картофельный, кросповидон, повидон (поливинилпирролидон низкомолекулярный медицинский 12 600 ± 2700, повидон K17), лактозы моногидрат, тальк, кремния диоксид коллоидный (аэросил), целлюлоза микрокристаллическая; оболочка: гипромеллоза (оксипропилметилцеллюлоза), макрогол (полиэтиленгликоль 4000), титана диоксид, тропеолин O	ОАО «Синтез», Россия
Леволет (левофлоксацин 500, 750 мг)	Целлюлоза микрокристаллическая (AviceL PH 101), крахмал кукурузный, кремния диоксид коллоидный, кросповидон, гипромеллоза, целлюлоза микрокристаллическая (AviceL PH 102), магния стеарат; оболочка: опадрай белый OY 58900 (гипромеллоза, титана диоксид (E171), макрогол 400)	Д-р Редди'с Лаботорис Лтд., Индия
Моксифлоксацин (моксифлоксацин 400 мг)	Лактозы моногидрат, целлюлоза микрокристаллическая (тип 101 и тип 12), магния стеарат, гипромеллоза; оболочка: опадрай розовый (тальк, гипромеллоза, титана диоксид, макрогол, краситель железа оксид красный)	Реплек Фарм, ООО «Скопье», Россия
Мофлокс (моксифлоксацин 400 мг)	Целлюлоза микрокристаллическая 102, кроскармеллоза натрия, кремния диоксид коллоидный, повидон K-30 (коллидон 30), магния стеарат, оболочка: опадрай розовый (гипромеллоза НРМС 2910 (E464), титана диоксид (E171), макрогол (PEG 400), красители — железа оксид красный (E172) и железа оксид желтый (E172)	ООО «Макиз-Фарма», Россия
Цифран (ципрофлоксацин 250, 500 мг)	Микрокристаллическая целлюлоза, кукурузный крахмал, магния стеарат, тальк очищенный, коллоидный безводный кремний, натрия крахмала гликолят, оболочка: опадрай-OY-S58910 белый, тальк очищенный	Сан Фармасьютикал Индастриз Лтд., Индия
Ципрофлоксацин (ципрофлоксацин 250, 500 мг)	Целлюлоза микрокристаллическая (МКЦ-101), повидон K 25, крахмал кукурузный, кросповидон, карбоксиметилкрахмал натрия (тип А), магния стеарат; оболочка: гипромеллоза, титана диоксид, макрогол 4000	ООО «Озон», Россия
Офлоксацин (офлоксацин 200, 400 мг)	Целлюлоза микрокристаллическая, крахмал картофельный, повидон, кроскармеллоза натрия, магния стеарат; оболочка: гипромеллоза, макрогол, титана диоксид	ООО «Озон», Россия
Ципролет (ципрофлоксацин 250, 500 мг)	Крахмал кукурузный, целлюлоза микрокристаллическая, кроскармеллоза натрия, крахмал кукурузный, кремния диоксид коллоидный, тальк, магния стеарат; оболочка: гипромеллоза, сорбиновая кислота, титана диоксид, тальк, макрогол 6000, полисорбат-80, диметикон	Д-р Редди'с Лаботорис Лтд., Индия

**Рис. 2.** Устройство для цветометрического анализа**Fig. 2.** A device for colorimetric analysis

питания AAA). Диффузное отражение ИК-излучения регистрировали с помощью смартфона Samsung A51 с установленным приложением PhotoMetrix PRO® (рис. 2).

Лекарственные препараты для анализа приобретали в аптеках г. Владимира. Состав и производители анализируемых проб представлены в табл. 1.

Анализ. Лекарственные средства в блистерной упаковке с разным содержанием действующего вещества поочередно помещали на середину смотрового окна, прикладывали камеру смартфона к окну с захватом середины таблетки в области (ROI) 16 × 16 пикселей и фотографировали с переменным фокусированием (infinity), автоматическим балансом белого (white balance auto) и разрешением камеры (resolution) 640 × 480 (рис. 3).

Обсуждение результатов

Установлено, что диффузное отражение ИК-излучения (850 нм) от таблеток с действующими веществами фторхинолонового ряда можно за-

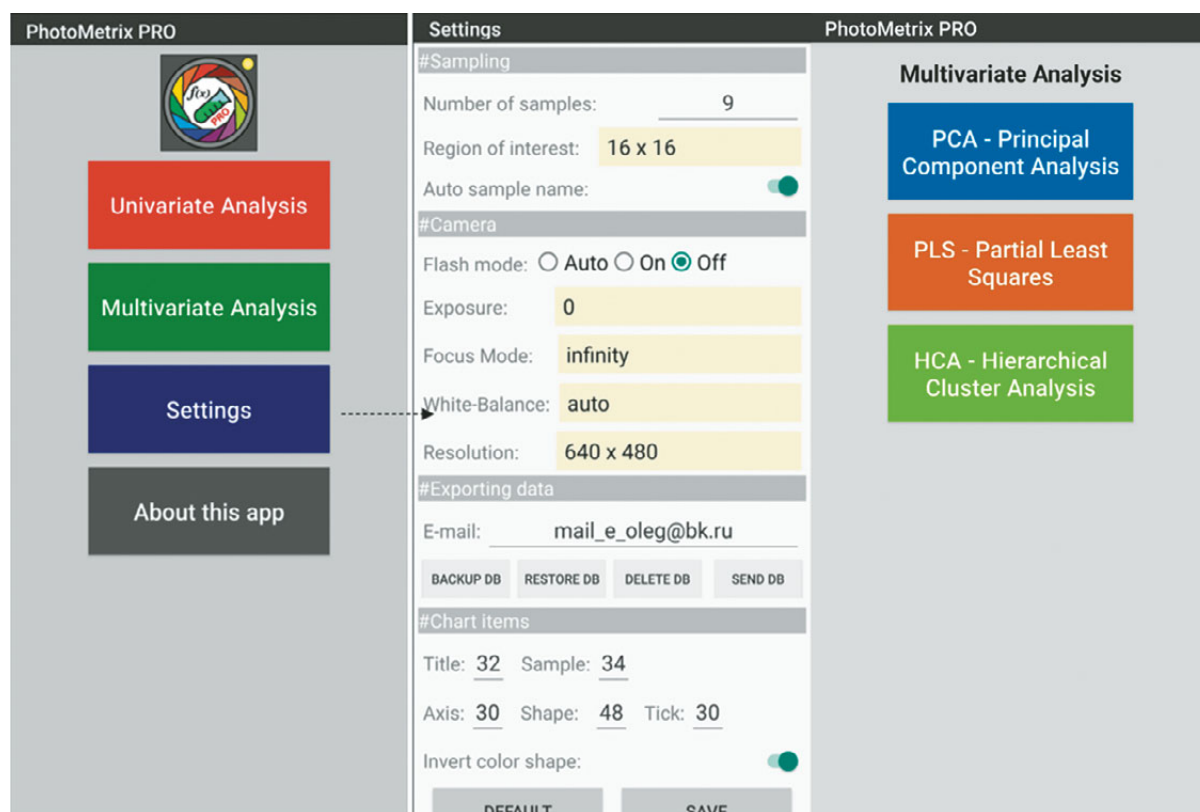


Рис. 3. Установка параметров анализа в PhotoMetrix PRO®

Fig. 3. Setting of the parameters in PhotoMetrix PRO®

регистрировать с помощью камеры смартфона (рис. 4). Блистерная упаковка и оболочка таблетки не препятствуют прохождению света с длиной волны 850 нм, что подтверждается сравнением результатов цветометрического определения фторхинолонов в образцах лекарственных средств в упаковке, без нее и на расколе таблетки. Наблюдается корреляция аналитического сигнала и концентрации действующего вещества вне зависимости от варианта исследования (рис. 5).

Зависимость цветометрических параметров диффузного отражения в ИК-области от концентрации и состава таблеток положена нами в основу определения действующего вещества в лекарственных средствах, а также идентификации их производителя.

PhotoMetrix PRO®. Приложение для смартфонов PhotoMetrix PRO® на платформе Android предназначено для одномерного (зависимость аналитического сигнала от одного параметра) и многомерного (зависимость аналитического сигнала от многих параметров — цветовых каналов) цветометрического анализа различных объектов [18–20]. В данной работе продемонстрировано применение PhotoMetrix PRO® для анализа лекарственных средств фторхинолонового ряда (см. рис. 3).

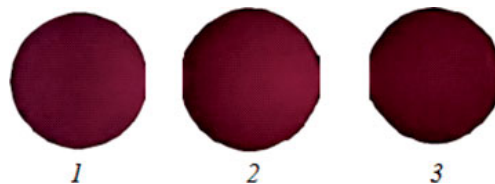


Рис. 4. Фотографии таблеток под воздействием ИК-излучения: 1 — офлоксацин; 2 — левофлоксацин; 3 — ципрофлоксацин

Fig. 4. Photographs of tablets exposed to IR radiation: 1 — ofloxacin; 2 — levofloxacin; 3 — ciprofloxacin

Многомерный анализ (multivariate analysis). Многомерный анализ с использованием цветометрических каналов R, G, B, H, S, V, L и I позволяет использовать методы главных компонент (PCA), иерархического кластерного анализа (HCA) и частичной регрессии метода наименьших квадратов (PLS). Используя соответствующие алгоритмы, можно определить содержание действующего вещества по градуировочной зависимости, построенной методом PLS, а также установить производителя лекарственного средства.

Использование метода PCA для идентификации производителя лекарственных средств. Применение методов главных компонент и иерархического кластерного анализа для определения производителя рассмотрим на примере

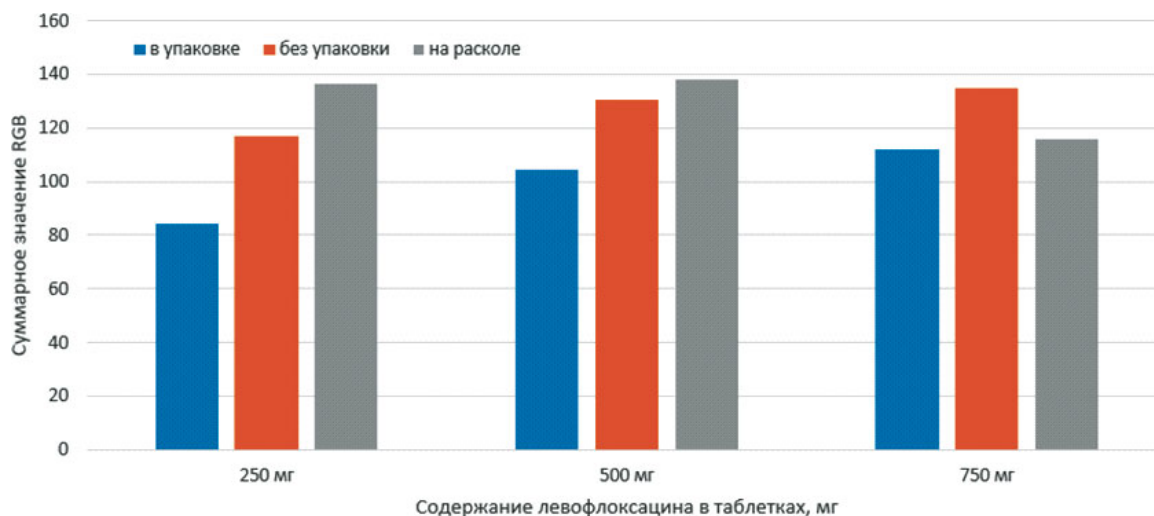


Рис. 5. Цветометрические параметры диффузного отражения ИК-излучения от таблеток «Лефлобакт» при различных вариантах анализа

Fig. 5. Colorimetric parameters of the diffuse reflection of IR radiation for Leflobakt tablets for different option of analysis

таблеток с одинаковым содержанием одного и того же действующего вещества.

При использовании алгоритмов *PCA* анализируемые образцы помещали в специальное устройство-бокс (см. рис. 1) и проводили фотографирование в разделе *Sampling*. Графический результат представлен в разделе *Re-Processing*; дендрограмма (алгоритм *HCA*) появляется автоматически после использования метода *PCA*.

На рис. 6 продемонстрированы графические зависимости, построенные с использованием алгоритмов *PCA* и *HCA*, для лекарственных средств, содержащих в своем составе левофлоксацин (см. рис. 6, а), моксифлоксацин (см. рис. 6, б) и ципрофлоксацин (см. рис. 6, в). С помощью данных графиков можно провести идентификацию препаратов по их производителю. Так, таблетки одного производителя образуют отдельные кластеры, что особенно хорошо видно на диаграммах, построенных с использованием алгоритма *HCA*. Данные, полученные с помощью *PCA*, указывают на расположение таблеток разного производства в отдельных квадрантах, что также позволяет идентифицировать фармацевтическую компанию-производителя. Кроме того, данный метод позволяет определить и страну производства: так, например, препарат с разным содержанием действующего вещества «Ципрофлоксацин», изготовленный в России, находится в квадрантах 2 и 4, тогда как препараты, произведенные в Индии, — в квадрантах 1 и 3 (см. рис. 6, в).

Использование частичной регрессии метода наименьших квадратов (алгоритм *PLS*) для определения действующего вещества в таблетках. Применение метода *PLS* рассмотрим на примере анализа лекарственных средств, содержа-

щих 250, 500 и 750 мг левофлоксацина. В этом случае для анализа использовали градуировочные зависимости концентраций действующего вещества в стандартных образцах от предсказанных (рассчитанных методом *PLS*).

Алгоритм *PLS* удобно использовать при определении действующего вещества в таблетках: сначала задают содержание, указанное в инструкции к таблеткам, затем вводят содержание, рассчитанное в ходе анализа (*OUTPUT SAMP*). С использованием алгоритма *PLS* ($n = 3$) построена градуировочная зависимость для определения действующего вещества в таблетках «Лефлобакт» (рис. 7).

Одномерный анализ (univariate analysis). Одномерный анализ позволяет определить содержание действующего вещества по градуировочной зависимости, рассчитанной методом наименьших квадратов по отдельно выбранным цветометрическим каналам R, G, B, H, S, V, L и I.

В табл. 2 представлены результаты определения действующих веществ в лекарственных препаратах с применением многомерного и одномерного анализа: относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,07.

Заключение

В работе продемонстрировано применение устройства, напечатанного на 3D-принтере, и приложения *PhotoMetrix Pro*[®] для смартфонов для анализа лекарственных средств фторхинолонового ряда на содержание действующего вещества. Методы хемометрического анализа (главных компонент, наименьших квадратов, частичной регрессии наименьших квадратов и иерархический кластерный анализ) использовали для оп-

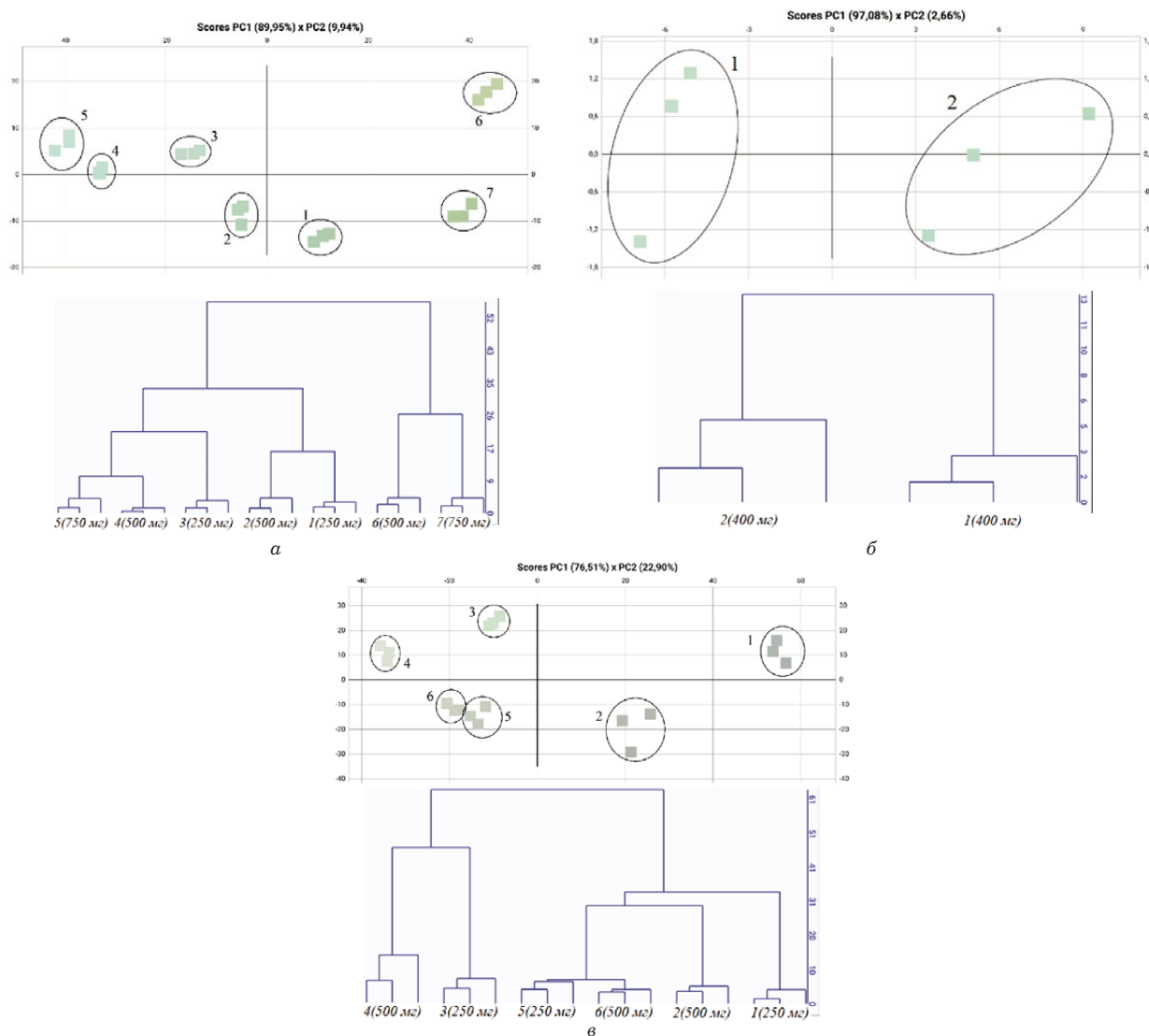


Рис. 6. Графики, построенные с использованием методов *PCA* и *HCA* для определения производителя лекарств с различными действующими веществами: *a* — левофлоксацин (1, 2 — «Таваник»; 3, 4, 5 — «Лефлобакт»; 6, 7 — «Леволет»); *б* — моксифлоксацин (1 — «Моксифлоксацин»; 2 — «Моксифлокс»); *в* — ципрофлоксацин (1, 2 — «Ципрофлоксацин»; 3, 4 — «Цифран»; 5, 6 — «Ципролет»)

Fig. 6. Graphs constructed by *PCA* and *HCA* methods to determine the manufacturer of drugs with different active substances: *a* — Levofloxacin (1, 2 — “Tavanic”; 3, 4, 5 — “Leflobakt”; 6, 7 — “Levolet”); *b* — Moxifloxacin (1 — “Moxifloxacin”; 2 — “Moflox”); *c* — Ciprofloxacin (1, 2 — “Ciprofloxacin”; 3, 4 — “Tsifran”; 5, 6 — “Tsiprolet”)

ределения действующего вещества (методами одномерного и многомерного анализа) и установления производителя лекарственной продукции. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,07.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Машковский М. Д.** Лекарственные средства: пособие для врачей. — М.: Новая волна, 2012. — 1216 с.
2. **Mostafa S., El-Sadek M., Alla E. A.** Spectrophotometric determination of enrofloxacin and pefloxacin through ion-pair complex formation / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002. Vol. 28. P. 173 – 180. DOI: 10.1016/s0731-7085(01)00591-x
3. **Amin A. S., Gouda A. A. E., El-Sheikh R., Zahran F.** Spectrophotometric determination of gatifloxacin in pure form and in pharmaceutical formulation / *Spectrochim. Acta, Part A.* 2007. Vol. 67. P. 1306 – 1313. DOI: 10.1016/j.saa.2006.09.041

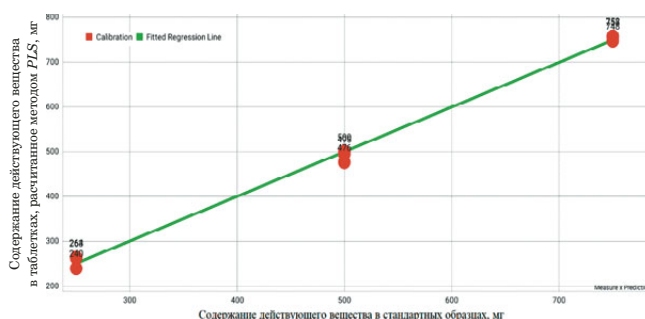


Рис. 7. Градуировочная зависимость, полученная методом *PLS*, для определения действующего вещества в таблетках «Лефлобакт»

Fig. 7. Calibration dependence obtained by *PLS* method for determining the active substance in “Leflobakt” tablets

Таблица 2. Результаты анализа лекарственных препаратов ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 2.** Results of drug analysis ($n = 3$; $P = 0.95$)

Наименование лекарственного средства	Содержание действующего вещества, мг	Уравнения градуировочной зависимости	R^2	Найдено, мг в таблетке	s_r
PLS					
Лефлобакт	250	$y = 0,997x + 1,583$	0,997	252 ± 8	0,01
	500			500 ± 17	0,01
	750			746 ± 14	0,01
Таваник	250	$y = 0,996x + 1,438$	0,996	277 ± 6	0,01
	500			497 ± 14	0,01
Леволет	500	$y = 1,000x + 0,053$	1,000	508 ± 1	0,02
	750			744 ± 4	0,01
Ципрофлоксацин	250	$y = 1,000x + 0,047$	1,000	251 ± 7	0,01
	500			502 ± 11	0,01
Ципролет	250	$y = 0,998x + 0,648$	0,998	259 ± 10	0,01
	500			496 ± 7	0,01
Цифран	250	$y = 0,996x + 1,341$	0,996	259 ± 3	0,03
	500			425 ± 9	0,01
Офлоксацин	200	$y = 0,999x + 0,176$	0,999	206 ± 14	0,03
	400			396 ± 5	0,01
Одномерный анализ (цветометрический канал В)					
Лефлобакт	250	$y = 0,011x + 222,181$	0,995	247 ± 3	0,01
	500			511 ± 4	0,01
	750			746 ± 126	0,07
Таваник	250	$y = 0,034x + 141,309$	0,995	246 ± 43	0,07
	500			503 ± 42	0,03
Леволет	500	$y = -0,050x + 196,696$	0,993	496 ± 29	0,02
	750			753 ± 27	0,01
Ципрофлоксацин	250	$y = 0,126x + 127,145$	1,000	248 ± 11	0,02
	500			502 ± 11	0,01
Ципролет	250	$y = -0,025x + 197,892$	0,996	255 ± 34	0,05
	500			505 ± 33	0,03
Цифран	250	$y = 0,097x + 129,933$	0,999	252 ± 15	0,02
	500			509 ± 15	0,01
Офлоксацин	200	$y = 0,135x + 139,055$	0,998	210 ± 11	0,02
	400			408 ± 18	0,02

- Gonzalez J. A. O., Mochon M. C., de la Rosa F. J. B. Spectrofluorimetric determination of levofloxacin in tablets, human urine and serum / Talanta. 2000. Vol. 52. P. 1149 – 1156. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00484-7
- Ocana J. A., Barragan F. J., Callejon M. Fluorescence and terbium-sensitised luminescence determination of garenoxacin in human urine and serum / Talanta. 2004. Vol. 63. P. 691 – 697. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.12.016
- Ocana J. A., Barragan F. J., Callejon M. Spectrofluorimetric and micelle-enhanced spectrofluorimetric determination of gatifloxacin in human urine and serum / J. Pharm. Biomed. Anal. 2005. Vol. 37. P. 327 – 332. DOI: 10.1016/j.jpba.2004.10.027
- Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С. Твердофазно-флуориметрическое определение хинолонов на целлюлозной бумаге и в тонком слое силикагеля в лекарственных препаратах с использованием смартфона / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 7. С. 593 – 602. DOI: 10.31857/S0044450221070033
- Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Цифровая цветометрия индикаторных тест-систем с использованием смартфона и хемометрического анализа при определении хинолонов в лекарственных препаратах / Журн. прикл. спектроскопии. 2022. Т. 89. № 1. С. 84 – 93. DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-1-84-93
- Кузьмина Н. Е., Моисеев С. В., Романов Б. К. Проблемы использования метода БИК-спектрометрии для установления подлинности действующего вещества в лекарственных препаратах / Вестник научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2021. Т. 11. № 1. С. 49 – 54. DOI: 10.30895/1991-2919-2021-11-1-49-54
- Балыклова К. С., Титова А. В., Садчикова Н. П. и др. Анализ таблеток ацетилсалициловой кислоты методом ИК-спектроскопии в ближней области / Вест. Росздравнадзора. 2013. № 2. С. 62 – 65.
- Басова Е. М., Литвиненко Ю. Н., Полотнянко Н. А. Определение производителей лекарственных препаратов с применением ИК-спектроскопии и метода главных компо-

- нент / Вест. международного ун-та природы, общества и человека «Дубна». 2019. Т. 43. № 2. С. 7 – 15.
12. **Басова Е. М., Полотнянко Н. А.** Стратегия выявления возможной фальсификации лекарственных препаратов на примере таблеток «Ацетилсалициловая кислота» и «Парацетамол» / Вест. международного ун-та природы, общества и человека «Дубна». 2020. Т. 49. № 4. С. 3 – 13.
 13. **Моногарова О. В., Осолок К. В., Апыри В. В.** Цветометрия в химическом анализе / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 857 – 867. DOI: 10.1134/S0044450218110063
 14. **Апыри В. В., Горбунова М. В., Исаченко А. И. и др.** Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 963 – 977. DOI: 10.7868/S0044450217110019
 15. **Иванов В. М., Кузнецова О. В.** Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411 – 428. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
 16. **Huang X., Xu D., Chen J., et al.** Smartphone-based analytical biosensors / *Analyst*. 2018. Vol. 143. P. 5330 – 5351. DOI: 10.1039/c8an01269e
 17. **Rezazadeh M., Seidi Sh., Lid M., et al.** The modern role of smartphones in analytical chemistry / *Trends Anal. Chem.* 2019. Vol. 118. P. 548 – 555. DOI: 10.1016/j.trac.2019.06.019
 18. **Böck F. C., Helfer G. A., da Costa A. B., et al.** PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones / *J. Chemometrics*. 2020. Vol. 34. P. 1 – 20. DOI: 10.1002/cem.3251
 19. **Helfer G. A., Magnus V. S., Böck F. C., et al.** PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices / *J. Braz. Chem.* 2017. Vol. 28. P. 328 – 335. DOI: 10.5935/0103-5053.20160182
 20. **Ratani G., Dario P., Cavall F.** Smartphone-based food diagnostic technologies: A Review / *Sensors*. 2017. Vol. 17. P. 1 – 22. DOI: 10.3390/s17061453
 - tion of gatifloxacin in human urine and serum / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. Vol. 37. P. 327 – 332. DOI: 10.1016/j.jpba.2004.10.027
 7. **Amelin V. G., Shogah Z. A. C., Bol'shakov D. S.** Solid-Phase-Fluorimetric Determination of Quinolones in Medicinal Preparations on Cellulose Paper and in a Thin Silica Layer Using a Smartphone / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 7. P. 797 – 805. DOI: 10.1134/S1061934821070030
 8. **Amelin V. G., Shogah Z. A. C., Bol'shakov D. S., Tretyakov A. V.** Digital colorimetry of indicator test-systems using a smartphone and chemometric analysis in determination of quinolones in pharmaceuticals / *Zh. Prikl. Spektrosk.* 2022. Vol. 89. N 1. P. 84 – 93 [in Russian]. DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-1-84-93
 9. **Kuz'mina N. E., Moiseev S. V., Romanov B. K.** Problems of using the method of NIR spectrometry to establish the identity of the active substance in drugs / *Vedom. Nauch. Ts. Ékspert. Sredstv Med. Prim.* 2021. Vol. 11. P. 49 – 54 [in Russian]. DOI: 10.30895/1991-2919-2021-11-1-49-54
 10. **Balyklova K. S., Titova A. V., Sadchikova N. P., et al.** Analysis of Acetylsalicylic Acid Tablets by Near-IR Spectroscopy / *Vestn. Roszdravnadzora*. 2013. Vol. 2. P. 62 – 65 [in Russian].
 11. **Basova E. M., Litvinenko Iu. N., Polotnianko N. A.** Identification of drug manufacturers using IR spectroscopy and principal component analysis / *Vestn. Mezhdunar. Univ. Prirody Obshch. Chel. "Dubna"*. 2019. Vol. 43. P. 7 – 15 [in Russian].
 12. **Basova E. M., Polotnianko N. A.** Strategy for detecting possible falsification of drugs on the example of tablets "Acetylsalicylic acid" and "Paracetamol" / *Vestn. Mezhdunar. Univ. Prirody Obshch. Chel. "Dubna"*. 2020. Vol. 49. P. 3 – 13 [in Russian].
 13. **Monogorova O. V., Osolok K. V., Apyari V. V.** Colorimetry in chemical analysis / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 11. P. 1076 – 1084. DOI: 10.1134/S1061934818110060
 14. **Apyari V. V., Gorbunova M. V., Isatchenko A. I., et al.** Use of household color-recording devices in quantitative chemical analysis / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 11. P. 1127 – 1137. DOI: 10.1134/S106193481711
 15. **Ivanov V. M., Kuznetsova O. V.** Chemical colorimetry: potential of the method, application areas and future prospects / *Rus. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. N 5. P. 357 – 372. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
 16. **Huang X., Xu D., Chen J., et al.** Smartphone-based analytical biosensors / *Analyst*. 2018. Vol. 143. P. 5330 – 5351. DOI: 10.1039/c8an01269e
 17. **Rezazadeh M., Seidi Sh., Lid M., et al.** The modern role of smartphones in analytical chemistry / *Trends Anal. Chem.* 2019. Vol. 118. P. 548 – 555. DOI: 10.1016/j.trac.2019.06.019
 18. **Böck F. C., Helfer G. A., da Costa A. B., et al.** PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones / *J. Chemometrics*. 2020. Vol. 34. P. 1 – 20. DOI: 10.1002/cem.3251
 19. **Helfer G. A., Magnus V. S., Böck F. C., et al.** PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices / *J. Braz. Chem.* 2017. Vol. 28. P. 328 – 335. DOI: 10.5935/0103-5053.20160182
 20. **Ratani G., Dario P., Cavall F.** Smartphone-based food diagnostic technologies: A Review / *Sensors*. 2017. Vol. 17. P. 1 – 22. DOI: 10.3390/s17061453

REFERENCES

1. **Mashkovsky M. D.** Medicines: a guide for doctors. — Moscow: Novaya Volna, 2012. — 1216 p. [in Russian].
2. **Mostafa S., El-Sadek M., Alla E. A.** Spectrophotometric determination of enrofloxacin and pefloxacin through ion-pair complex formation / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002. Vol. 28. P. 173 – 180. DOI: 10.1016/S0731-7085(01)00591-x
3. **Amin A. S., Gouda A. A. E., El-Sheikh R., Zahran F.** Spectrophotometric determination of gatifloxacin in pure form and in pharmaceutical formulation / *Spectrochim. Acta, Part A*. 2007. Vol. 67. P. 1306 – 1313. DOI: 10.1016/j.saa.2006.09.041
4. **Gonzalez J. A. O., Mochon M. C., de la Rosa F. J. B.** Spectrofluorimetric determination of levofloxacin in tablets, human urine and serum / *Talanta*. 2000. Vol. 52. P. 1149 – 1156. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00484-7
5. **Ocana J. A., Barragan F. J., Callejon M.** Fluorescence and terbium-sensitised luminescence determination of garenoxacin in human urine and serum / *Talanta*. 2004. Vol. 63. P. 691 – 697. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.12.016
6. **Ocana J. A., Barragan F. J., Callejon M.** Spectrofluorimetric and micelle-enhanced spectrofluorimetric determina-

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-26-33>

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГРУППАХ НЕФТИ

© Дарья Игоревна Панюкова^{1*}, Константин Осипов²,
Татьяна Анатольевна Марютина¹

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19; *e-mail: daria.paniukova@gmail.com

² ООО «Страта Солюшенс», Россия, 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Научный переулок, д. 4.

*Статья поступила 27 октября 2023 г. Поступила после доработки 27 октября 2023 г.
Принята к публикации 22 ноября 2023 г.*

Информация о расширенном микроэлементном составе нефти различных классов имеет практическую значимость и представляет интерес как для научных исследований, так и для разработки технологических процессов ее переработки. С точки зрения геохимии данные об особенностях количественного распределения микроэлементов в составе нефти предоставляют возможность выявлять ее генетические различия для нефтепоисковых задач. В нефтехимической отрасли результаты определения микроэлементного состава позволяют оценить состав нефти на стадии добычи и контролировать качество получаемой продукции на разных стадиях ее переработки. В настоящей работе на примере двух образцов товарной нефти российского происхождения, различающихся по физико-химическим свойствам (тяжелая высоковязкая и битуминозная сверхвязкая), исследовано распределение микроэлементов в углеводородных группах (SARA-группах). Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой определено содержание микроэлементов в образцах нефти, составляющих их мальтенах и асфальтенах, а также парафино-нафтеновых углеводородах, ароматических углеводородах и смолах, выделенных из мальтеновой части методом жидкостной адсорбционной хроматографии в соответствии с общепринятой исследовательской методикой, разработанной АО ВНИИ НП. Выявлено, что большинство определяемых элементов содержится в образцах нефти на уровнях более 1,0 мкг/г, 0,1 – 1,0 мкг/г и менее 0,1 мкг/г. Содержания остальных элементов находятся ниже пределов обнаружения (0,3 – 9 нг/г). На основании полученных результатов анализа установлено, что обе исследуемые нефти обогащены микроэлементами и относятся к «ванадиевому» типу. Основные тенденции распределения микроэлементов в углеводородных группах указывают на их концентрирование в составе полярных поликонденсированных структур (смола и асфальтенов).

Ключевые слова: нефть; групповой углеводородный состав; жидкостная адсорбционная хроматография; микроэлементный анализ; распределение элементов; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

STUDY OF THE DISTRIBUTION OF MICROELEMENTS IN OIL HYDROCARBON GROUPS

© Daria I. Panyukova,^{1*} Konstantin Ossipov,² Tatiana A. Maryutina¹

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, 19, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: daria.paniukova@gmail.com

² LLC Strata Solutions, 4, Nauchny per., Moscow obl., Dolgoprudny, 141700, Russia

Received October 27, 2023. Revised October 27, 2023. Accepted November 22, 2023.

Data on the expanded oil microelement composition (for various oil types) is of practical importance and interest both for scientific research and for the development of technological processes of oil refining. From a geochemical point of view, the data on the features of the quantitative distribution of microelements in oil provide an opportunity to identify the genetic differences in view of oil exploration goals. Data on the microelement composition of oils provide assessing the oil composition at the stage of production and monitoring the quality of petroleum products at different stages of oil refining. Analysis of the distribution of microelements in oil hydrocarbon groups (so called SARA-groups) was carried out in the case study of two samples of commercial oils of Russian origin that differ in the physicochemical properties (heavy HI-VIS and bituminous extremely high viscosity index oil). The content of microelements was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry in oil samples, and both in their maltenes and asphaltenes, as well as in paraffin-naphthenic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and resins isolated

from the maltene part using open-column liquid adsorption chromatography in accordance with the method developed at the Joint-Stock Company VNII NP. It is shown that the majority of microelements are present in the oil samples in three concentration ranges: more than 1.0 µg/g, 0.1 – 1.0 µg/g, and less than 0.1 µg/g. The concentrations of other elements lie below the detection limits (0.3 – 9 ng/g). Both oils under study turned out to be enriched with microelements and can be classified as “vanadium” type oils. The main trends in the distribution of microelements in hydrocarbon groups indicate to their concentration in polar poly condensed structures (resins and asphaltenes).

Keywords: oil; hydrocarbon group-type composition; liquid adsorption chromatography; microelemental analysis; distribution of elements; inductively coupled plasma mass spectrometry.

Введение

Нефть представляет собой сложную матрицу, состоящую преимущественно из углеводородов с примесью гетероорганических соединений и микроэлементов [1 – 7]. Углеводородные и гетероорганические соединения определяют макроэлементный состав нефти (C, H, N, S, O), в то время как ее микроэлементный состав представлен в основном металлами. При этом макроэлементный состав нефти разных типов сопоставим и ограничен узким диапазоном, в отличие от микроэлементного состава [3, 4, 8].

Для геохимических исследований содержание микроэлементов в нефти позволяет судить о ее происхождении, миграции и созревании [4, 6, 7, 9 – 11]. Содержание микроэлементов в сочетании с особенностями их распределения в составе нефтяных образцов позволяет дифференцировать углеводородные системы при разработке месторождений [10]. Известно, что нефть способна поглощать металлические компоненты по время добычи, транспортировки и хранения [4, 5]. Периодический мониторинг микроэлементного состава добываемого сырья в работающих скважинах по относительному повышению содержания тяжелых элементов (преимущественно металлов) способен установить сигнальную зону, например, возможного вторжения к забою нефтяных конусов [10]. В процессах нефтепереработки негативное влияние могут оказывать даже следовые количества металлов в нефти, являющиеся каталитическими ядами. В связи с этим определение металлов в нефти представляет особый интерес, в том числе, для сотрудников нефтеперерабатывающих предприятий и экологов [1].

Среди металлов в нефти в преобладающем количестве (на уровне мкг/г или нг/г) присутствуют ванадий (V), никель и железо в виде порфириновых соединений [2, 4, 6, 9, 11, 12]. Прочие металлы находятся в нефти в более низких содержаниях и присутствуют в виде масло-растворимых органометаллических комплексных соединений, коллоидных суспензий или неорганических водорастворимых солей при наличии в нефти водной фазы (эмульсии) [5, 13]. Высокие содержания в нефти таких микроэлементов, как

V, Ni, Fe, требуют их тщательного контроля и разработки более совершенных способов снижения их концентрации. Это обусловлено повышенной коррозионной активностью данных элементов, приводящей к загрязнению и отравлению катализаторов, повреждениям промышленного оборудования, ухудшению качества товарных продуктов и т.д. [8, 12].

Установлено, что с повышением плотности и вязкости нефтяного сырья в его составе симбатно повышается содержание V, Ni и Fe [1, 4 – 6, 14]. Отмечено, что перечисленные элементы в основном накапливаются в высокомолекулярных углеводородных группах нефти [1, 2, 6, 14 – 16], содержание которых повышено в высококипящих нефтяных фракциях (мазут, гудрон) [3, 4]. Групповой состав нефти (так называемые SARA-группы) включает в себя: насыщенные углеводороды (Saturates), ароматические углеводороды (Aromatics), а также смолы (Resins) и асфальтены (Asphaltenes) — наиболее полярные поликонденсированные структуры [3, 4]. Углеводородные группы, за исключением асфальтенов, называют мальтенами. При этом поиску и установлению закономерностей распределения, характерных для прочих микроэлементов в составе нефти разных типов и ее компонентов, посвящено меньшее количество исследований.

Настоящая работа посвящена исследованию распределения микроэлементов (V, Ni, Fe и пр.) в двух образцах нефти — тяжелой высоковязкой и битуминозной сверхвязкой — и их SARA-группах, выделенных методом жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ). Элементный анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

Экспериментальная часть

Для изучения микроэлементного состава в качестве объектов исследования выбрали две товарные нефти российского происхождения, условно обозначенные как нефть А и нефть Б. Отнесение используемых образцов нефти к тому или иному классу по их физическим свойствам согласно Распоряжению Минприроды России¹ приведено в табл. 1. Выбор данных образцов

Таблица 1. Классификация используемых в работе образцов нефти по их физическим свойствам**Table 1.** Classification of oil samples under study by their physical properties

Характеристика	Отнесение к классу	
	нефть А	нефть Б
Плотность	Тяжелая	Битуминозная
Вязкость	Высоковязкая	Сверхвязкая

Таблица 2. Методики и оборудование для определения физико-химических характеристик и макроэлементного состава образцов нефти**Table 2.** Methods and equipment used for determining the physicochemical characteristics and microelement composition of oil samples

Характеристика	Методика определения	Оборудование (производитель)
Плотность	ГОСТ Р 57037 ²	Плотномер DA-500 (КЕМ, Япония)
Динамическая вязкость	ГОСТ 1929 ³ + МУ ⁴	Вискозиметр DV2TRV TJO (Brookfield, США)
Содержание воды	ГОСТ 2477 ⁵	Набор лабораторной посуды (Лабтех, Россия)
Содержание углерода	МУ	Элементный анализатор EA3100 (EuroVector, Италия)
Содержание водорода		
Содержание азота		
Содержание серы	ГОСТ 32139 ⁶	Анализатор серы Спектроскан SL (Спектрон, Россия)

нефти обусловлен повышенным содержанием микроэлементов в их составе.

Кроме самих образцов нефти, в качестве объектов исследования выступали составляющие их

мальтены (М) и асфальтены (А), а также выделенные из мальтеновой части другие углеводородные группы — парафино-нафтеновые углеводороды (ПНУ), ароматические углеводороды (АУ), толуольные смолы (ТС) и спирто-толуольные смолы (СТС).

Физико-химические характеристики и макроэлементный состав образцов нефти устанавливали в соответствии со стандартными методиками или методическими указаниями, ранее используемыми в работах [15, 17], с использованием соответствующего оборудования (табл. 2).

Разделение образцов нефти на мальтеновую и асфальтеновую части проводили в соответствии со стандартной методикой IP 143⁷.

Согласно IP 143 из образца нефти 30-кратным избытком *n*-гептана (для хроматографии, ООО «Компонент-Реактив», Россия) при многочасовом кипячении осаждали асфальтены, после чего отфильтровывали их и растворяли в толуоле (для хроматографии, ООО «Компонент-Реактив», Россия). Непосредственно мальтены и асфальтены получали из соответствующих растворов путем отгонки растворителей с применением роторного испарителя RV 10 digital (ИКА, Германия).

Углеводородные группы выделяли из мальтеновой части согласно общепринятой исследовательской методике ЖАХ, разработанной АО ВНИИ НП [18]. Указанная методика предусматривает фракционирование группы смол на две подгруппы, различающиеся по полярности.

Наполнителем хроматографической колонки был активированный силикагель (Silica 60, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия). Адсорбционное разделение мальтенов на углеводородные группы — ПНУ, АУ, ТС и СТС — проводили в порядке увеличения полярности элюентов, порционно отбирая выходящие из колонки элюаты. Все используемые для анализа элюенты имели степень чистоты «для хроматографии» (ООО «Компонент-Реактив», Россия) с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % масс. Для выделения ПНУ использовали *n*-гептан, АУ — последовательно смеси *n*-гептан — толуол в разных объемных соотношениях: 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30. ТС выделяли с применением толуола, СТС — более полярной смесью толуол — изопропиловый спирт (1:1). Полученные углеводороды после удаления элюентов объединяли в группы в зависимости от граничных значений показателя преломления (для групп ПНУ и АУ)

¹ Распоряжение Минприроды России от 01.02.2016 №3-Р (ред. от 19.04.2018) «Об утверждении методических рекомендаций по применению Классификации запасов и ресурсов нефти и горючих газов, утвержденной Приказом министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 01.11.2013 № 477».

² ГОСТ Р 57037–2016. Нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером. — М.: Стандартинформ, 2019. — 14 с.

³ ГОСТ 1929–87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. — 7 с.

⁴ Методические указания к прибору.

⁵ ГОСТ 2477–2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. — М.: Стандартинформ, 2018. — 26 с.

⁶ ГОСТ 32139–2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (с Поправкой). — М.: Стандартинформ, 2019. — 19 с.

⁷ IP 143:2015. Determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products. — 2015-01-01. — Energy Institute (formerly — Institute of Petroleum — IP), 2015. — 7 p.

или на основании визуальной цветовой оценки (для ТС и СТС).

Мальтены, асфальтены и углеводородные группы в составе мальтенов определяли гравиметрически.

Для определения микроэлементов в объектах исследования применяли метод МС-ИСП.

Пробоподготовку образцов, заключающуюся в кислотной минерализации, осуществляли в микроволновой системе Multiwave PRO (Anton Paar GmbH, Австрия). Для минерализации 0,1 г образца использовали 2,5 мл концентрированной азотной кислоты (65 %, EMSURE® ISO, for analysis, Merck Millipore Corporation, Германия) и 0,5 мл пероксида водорода (≥ 30 %, for trace analysis, Sigma-Aldrich Corporation, США). Нагревание в микроволновой системе проводили по двухстадийной программе, задавая мощность микроволнового излучения: 20 мин — от 0 до 900 Вт, 30 мин — при 900 Вт. Конечный объем анализируемых водных растворов составлял 30,0 мл. Для разбавления применяли деионированную воду, которую получали с помощью установки для очистки воды Adrona V30 Trace производства Adrona SIA (Латвия).

Элементный анализ проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с ИСП Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженного двухходовой стеклянной распылительной камерой, охлаждаемой до 2 °С, стеклянным распылителем MicroMist, кварцевой горелкой и никелевыми конусами. Значения операционных параметров работы прибора приведены в табл. 3. Изотопы определяемых элементов выбирали исходя из наличия/отсутствия спектральных наложений, для устранения которых также применяли режим работы прибора с включенной

столкновительной гелиевой ячейкой. Результаты анализа обрабатывали с помощью программного обеспечения Agilent Mass Hunter.

Градуировочные растворы готовили из многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68-A-A (High-Purity Standards, США).

Обсуждение результатов

Результаты определения физико-химических характеристик и макроэлементного состава образцов нефти представлены в табл. 4.

Полученные данные подтверждают отнесение объектов исследования к соответствующим классам по их физическим свойствам согласно Распоряжению Минприроды России¹. Помимо этого, обе нефти можно классифицировать как высокосернистые. Оба образца не представляют из себя эмульсии, так как не содержат воды. Отмечено также, что макроэлементный состав обоих образцов сопоставим.

Результаты определения группового углеводородного состава образцов нефти приведены на рисунке.

Несмотря на схожий макроэлементный состав, групповой углеводородный состав исследуемых образцов нефти существенно различается. Установлено, что тяжелая высоковязкая нефть (нефть А) в сравнении с битуминозной сверхвязкой нефтью (нефть Б) характеризуется:

большим содержанием ПНУ, которое в случае нефти А составляет 33,3 % масс., а нефти Б — 21,8 % масс.;

менее равномерным распределением углеводородных групп (с учетом разделения смол на подгруппы) в составе мальтеновой части (% масс.): ПНУ — 33,3, АУ — 31,1, ТС — 9,7,

Таблица 3. Значения операционных параметров работы масс-спектрометра с ИСП

Table 3. Operation parameters of an ICP-MS spectrometer

Параметр	Значение
Режим работы плазмы	Общее назначение
Мощность генератора, Вт	1550
Скорость потока Ag через распылитель, л/мин	1,08
Скорость потока He в столкновительной ячейке, мл/мин	5
Глубина отбора плазмы, мм	10
Скорость перистальтического насоса при анализе, с ⁻¹	0,10
Скорость перистальтического насоса при промывке, с ⁻¹	0,30
Продолжительность забора пробы, с	30
Продолжительность стабилизации, с	40
Продолжительность промывки, с	60
Количество повторов	3
Количество точек на массовом пике	1
Продолжительность интегрирования, с/масса	0,02 – 0,20

СТС — 23,2 (нефть А); ПНУ — 21,8, АУ — 27,4, ТС — 21,4, СТС — 24,3 (нефть Б);

более равномерным распределением углеводородных групп (без учета разделения смол на подгруппы) в составе мальтеновой части (% масс.): ПНУ — 33,3, АУ — 31,1, ТС + СТС — 32,9 (нефть А); ПНУ — 21,8, АУ — 27,4, ТС + СТС — 45,7 (нефть Б);

меньшим суммарным содержанием высокомолекулярных компонентов (т.е. ТС, СТС и А): нефть А содержит 35,6 % масс. высокомолекулярных компонентов, а нефть Б — 50,8 % масс.;

практически вдвое меньшим содержанием асфальтенов: в нефти А — 2,7 % масс., в нефти Б — 5,1 % масс.

Результаты определения микроэлементного состава представлены в табл. 5. В ней приведены данные только для тех элементов, содержание которых превышает предел их обнаружения хотя бы в одном из объектов исследования. В рамках данной работы часть определяемых элементов (Be, Sc, Rb, In, Cs, Tm, Lu, Tl, Bi, Th) не обнаружена ни в одном из образцов: их содержания находятся ниже пределов обнаружения, которые лежат в диапазоне 0,3 – 9 нг/г.

В исходных образцах нефти содержание только четырех из определяемых элементов (V, Ni, Fe, Zn) превосходит 1,0 мкг/г. Выявленные наибольшие содержания именно данных элементов независимо от происхождения нефти согласуются с результатами других исследований [2, 4, 13]. Содержания перечисленных элементов в составе каждой нефти сопоставимы между собой. Кроме того, в составе нефтяных образцов обнаружена известная корреляция между содержанием биогенных микроэлементов (V, Ni и Fe) и содержанием гетероатомов [13, 14], которые изменяются симбатно (сравнить с данными табл. 4).

На основании литературных данных [6, 10] установлено, что оба образца нефти обогащены микроэлементами, поскольку содержание биогенных элементов в их составе превышает 10 г/г (10 мкг/г). Изменение содержаний этих микро-

элементов в порядке $V > Ni > Fe$ позволяет причислить оба образца нефти к «ванадиевому» типу. При этом нефть А относится к первично обогащенной микроэлементами нефти, а нефть Б — к вторично обогащенной.

К первично обогащенным относятся нефти со средними значениями плотности, содержания серы и суммарного содержания смол и асфальтенов 0,888 г/см³, 2,66 % масс. и 16,0 % масс. соответственно. В случае нефти А эти значения составляют 0,8898 г/см³, 3,1 % масс. и 35,6 % масс. соответственно. В нефти такого рода обогащение микроэлементами обусловлено их тесной связью со смолами, асфальтенами и серой в первичном исходном органическом веществе на диагенетической стадии преобразования.

К вторично обогащенным относятся нефти со средними показателями плотности, содержания серы и суммы смол и асфальтенов 0,953 г/см³, 4,21 % масс. и 29,0 % масс. соответственно, которые в случае нефти Б составляют 0,9563 г/см³, 4,0 % масс. и 50,8 % масс. соответственно. Данные нефти, как правило, биодegradированные, с высоким содержанием полярных поликонденсированных структур. Основное обогащение микроэлементами нефти такого рода происходит в результате потери легколетучих компонентов.

Показано, что элементы Ba, Mn, Cu, Cr, Ga (нефть А) и Cr, Ga (нефть Б) концентрируются в асфальтенах в количестве также более 1,0 мкг/г.

В интервале 0,1 – 1,0 мкг/г (100 – 1000 нг/г) в исходных образцах нефти содержатся такие элементы, как Ba, Mn, Sr, Cu (нефть А) и Mn, Sr, Cr, As (нефть Б). Обнаружено, что в таком же диапазоне содержаний некоторые элементы присутствуют преимущественно в смолах и асфальтенах: Ba, Mn, Sr, Cu, Cr, Ga, As, Li, Se (в смолах) и Sr, As, Co, Re, Li, Se, Pb (в асфальтенах) в случае нефти А, Mn, Sr, Cr, Ga, As, Li, Se (в смолах) и Ba, Mn, Sr, Cu, As, Co, Re, Se, Pb (в асфальтенах) — нефти Б. В других углеводородных группах в аналогичных количествах встречаются только Ba (в мальтенах нефти А), Mn (в ПНУ и АУ нефти А,

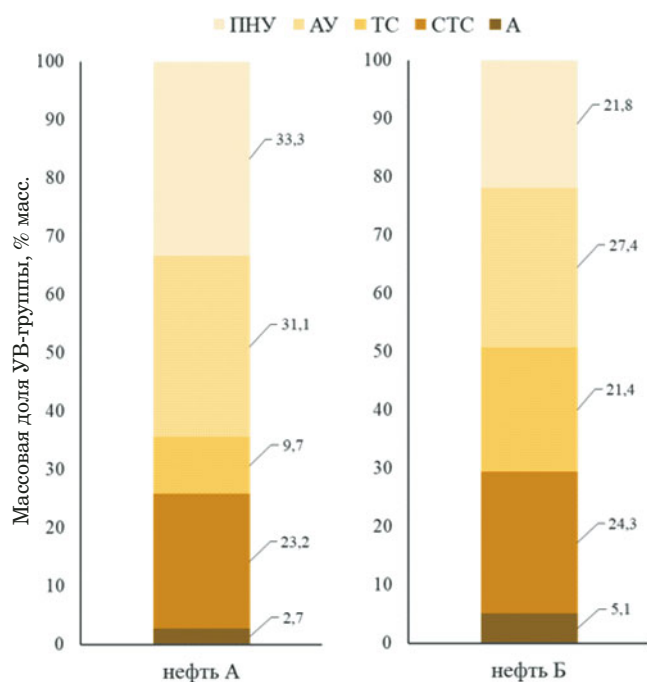
Таблица 4. Основные физико-химические характеристики исследуемых образцов нефти

Table 4. The main physicochemical characteristics of oil samples under study

Характеристика	Единица измерения	Значение	
		Нефть А	Нефть Б
Плотность при 20 °С	г/см ³	0,8898	0,9563
Динамическая вязкость при 20 °С	мПа · с	30,5	1425
Содержание воды	% масс.	Следы	Следы
Содержание углерода	% масс.	86,8	85,5
Содержание водорода	% масс.	8,0	8,0
Содержание азота	% масс.	2,1	2,5
Содержание серы	% масс.	3,1	4,0

Таблица 5. Результаты определения микроэлементного состава объектов исследования ($n = 3$; $P = 0,95$)
Table 5. Results of determining the microelement composition of the samples ($n = 3$; $P = 0,95$)

Элемент	Нефть А						Нефть Б							
	нефть	М	А	ПНУ	АУ	ТС	СТС	нефть	М	А	ПНУ	АУ	ТС	СТС
Содержание в мкг/г														
V	140 ± 1	113 ± 2	1960 ± 40	<0,04	0,50 ± 0,01	132 ± 3	400 ± 20	202 ± 4	116 ± 1	1870 ± 50	<0,02	<0,02	44,8 ± 0,6	470 ± 15
Ni	34,4 ± 0,2	27,6 ± 0,5	460 ± 15	<0,01	3,57 ± 0,09	115 ± 5	44 ± 3	46 ± 1	26,6 ± 0,3	420 ± 10	<0,09	0,8 ± 0,1	47 ± 1	71 ± 3
Fe	5,8 ± 0,3	0,6 ± 0,1	141 ± 5	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,3	4,6 ± 0,8	<0,9	35 ± 5	<0,9	<0,9	<0,9	3,5 ± 0,7
Zn	2,6 ± 0,5	0,9 ± 0,1	66 ± 3	1,4 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	3,6 ± 0,2	2,3 ± 0,4	1,8 ± 0,3	10,8 ± 0,3	<0,8	<0,8	<0,8	4,7 ± 0,3
Содержание в нг/г														
Ba	162 ± 3	101 ± 3	2400 ± 100	90 ± 6	80 ± 5	90 ± 6	150 ± 10	14 ± 2	<7	280 ± 50	<7	<7	<7	61 ± 5
Mn	150 ± 40	87 ± 5	1230 ± 50	100 ± 20	100 ± 10	97 ± 4	110 ± 10	174 ± 9	208 ± 10	360 ± 8	170 ± 30	202 ± 2	230 ± 20	276 ± 30
Sr	120 ± 20	83 ± 1	650 ± 20	70 ± 4	60 ± 6	60 ± 5	320 ± 30	144 ± 20	165 ± 2	225 ± 20	150 ± 10	157 ± 4	180 ± 10	760 ± 30
Cu	110 ± 10	60 ± 10	2300 ± 100	<40	<40	<40	440 ± 50	<40	<40	500 ± 50	<40	<40	<40	<40
Cr	89 ± 1	50 ± 5	2500 ± 200	<9	<9	80 ± 10	270 ± 10	310 ± 10	190 ± 20	2830 ± 20	<9	37 ± 5	31 ± 2	920 ± 70
Ga	53 ± 2	24 ± 2	1280 ± 20	<0,5	2,1 ± 0,2	110 ± 10	60 ± 5	84 ± 8	31,8 ± 0,6	1037 ± 5	<0,5	<0,5	4,8 ± 0,5	102 ± 4
As	49 ± 5	55 ± 3	248 ± 7	<6	<6	65 ± 3	137 ± 6	109 ± 3	102 ± 8	189 ± 7	<6	23 ± 4	87 ± 2	200 ± 20
Co	24,9 ± 0,7	8,8 ± 0,9	670 ± 10	<1	<1	21 ± 1	20 ± 2	30,3 ± 0,9	10 ± 2	810 ± 20	<1	<1	<1	79 ± 4
Re	7 ± 1	5 ± 1	99 ± 5	4 ± 1	3 ± 1	3,0 ± 0,6	5 ± 1	10,8 ± 0,7	3,3 ± 0,3	155 ± 4	<1	<1	<1	11,2 ± 0,6
U	0,73 ± 0,04	<0,2	24 ± 2	<0,2	<0,2	<0,2	0,9 ± 0,2	1,32 ± 0,07	0,41 ± 0,02	23 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	2,82 ± 0,06
Li	<30	<30	700 ± 50	<30	<30	<30	160 ± 10	<40	<40	<40	<40	<40	130 ± 10	200 ± 20
Se	<60	<60	160 ± 50	<60	<60	170 ± 30	180 ± 50	<60	<60	560 ± 50	<60	<60	<60	440 ± 40
Cd	<1	<1	35 ± 2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	11 ± 2	<1	<1	<1	8,1 ± 0,1
Pb	<10	<10	450 ± 30	<10	<10	40 ± 5	<10	<10	<10	104 ± 4	<10	<10	<10	45 ± 5
Y	1,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1	35 ± 3	<0,3	<0,3	<0,3	2,2 ± 0,3	<0,3	<0,3	19 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	1,3 ± 0,1
La	1,2 ± 0,4	<0,3	50 ± 3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	18 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	3,0 ± 0,6
Ce	1,8 ± 0,5	1,1 ± 0,2	50 ± 5	<0,3	<0,3	<0,3	7 ± 1	<2	<2	33 ± 5	<2	<2	<2	<2
Pr	<0,3	<0,3	10 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	3,0 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	1,5 ± 0,2
Nd	1,2 ± 0,2	<0,3	39 ± 5	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	14 ± 1	<0,3	<0,3	<0,3	1,6 ± 0,3
Sm	<0,2	<0,2	8 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	4 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	1,0 ± 0,3
Eu	<0,3	<0,3	1,7 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	1,4 ± 0,2	<0,3	<0,3	0,95 ± 0,04	<0,3	<0,3	<0,3	1,0 ± 0,2
Gd	<0,2	<0,2	9 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	5 ± 1	<0,2	<0,2	<0,2	1,0 ± 0,2
Tb	<0,3	<0,3	1,1 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	0,80 ± 0,06	<0,3	<0,3	0,8 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	0,7 ± 0,2
Dy	<0,3	<0,3	7,3 ± 0,5	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	4,8 ± 0,4	<0,3	<0,3	<0,3	1,5 ± 0,2
Ho	<0,3	<0,3	1,2 ± 0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,7 ± 0,1	<0,3	<0,3	0,9 ± 0,1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Er	<0,3	<0,3	4,0 ± 0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	2,5 ± 0,2	<0,3	<0,3	<0,3	1,4 ± 0,3
Yb	<0,4	<0,4	3,9 ± 0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	1,7 ± 0,3	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4



Групповой углеводородный состав образцов нефти
Hydrocarbon group-type composition of oil samples

в мальтенах, ПНУ и АУ нефти Б), Sr (в мальтенах, ПНУ и АУ нефти Б), Cr и As (в мальтенах нефти Б).

Относительно распределения элементов в углеводородных группах обоих образцов нефти, отмечено, что, во-первых, в большей мере элементы концентрируются в асфальтенах, а во-вторых, при наличии в мальтенах элементы чаще всего концентрируются в смолах (преимущественно в подгруппе СТС).

Выявленные тенденции распределения свойственны большинству определяемых в работе элементов: V, Ni, Fe (нефть Б), Zn (нефть Б), Ba (нефть Б), Cu, Cr, Ga, As, Co, Re (нефть Б), U, Li, Se, Cd, Pb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb. Схожий характер распределения элементов также отмечен в работах [13, 16] при проведении расширенного микроэлементного анализа нефтяных экстрактов и асфальтенов, а также образцов тяжелой нефти и выделенных из них SARA-групп.

При этом также зафиксированы случаи практически равномерного распределения элементов между углеводородными группами мальтенов (безотносительно к распределению самих групп внутри мальтеновой части). Содержания таких элементов, как Fe, Zn, Ba, Mn, Sr, Re (для нефти А) и Mn, Sr (для нефти Б), сопоставимы в группах ПНУ, АУ, ТС и СТС.

Заключение

Изучение особенностей распределения микроэлементов в составе нефти различных месторождений является целью многих фундаментальных и прикладных исследований.

Большинство опубликованных исследований направлено на определение и выделение (концентрирование) из нефти разных типов коррозионно активных металлов (V, Ni, Fe). При этом меньшее внимание уделяют изучению особенностей распределения в нефти и ее компонентах других микроэлементов.

Проведенное определение расширенного микроэлементного состава позволило установить характер распределения элементов в образцах нефти разных типов (тяжелая высоковязкая и битуминозная сверхвязкая).

В исследуемых образцах нефти определяемые элементы (в соответствии с их содержанием) можно разделить на следующие группы: более 1,0 мкг/г (1000 нг/г) — V, Ni, Fe, Zn (обе нефти); 0,1 – 1,0 мкг/г (100 – 1000 нг/г) — Ba, Mn, Sr, Cu (тяжелая высоковязкая нефть — нефть А) и Mn, Sr, Cr, As (битуминозная сверхвязкая нефть — нефть Б); менее 0,1 мкг/г (100 нг/г) — все остальные определяемые элементы.

Оба образца нефти являются обогащенными микроэлементами первично (нефть А) и вторично (нефть Б), что связано с повышенным содержанием в них биогенных элементов (V, Ni и Fe), и относятся к «ванадиевому» типу.

Полученные в работе результаты указывают на то, что микроэлементы преимущественно входят в состав полярных поликонденсированных структур, а именно, смол (в основном спиртоотлуочных) и асфальтенов. Для двух исследованных образцов нефти выявлены случаи практически равномерного распределения некоторых элементов между углеводородными группами мальтенов (без учета распределения самих углеводородных групп).

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН. Определение микроэлементного состава осуществляли в ООО «Страта Солюшенс».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Muhammad I., Tijjani N., Dioha I. J., et al.** SARA separation and determination of concentration levels of some heavy metals in organic fractions of Nigerian crude oil / Chem. Mater. Res. 2013. Vol. 3. N 4. P. 7 – 14.
2. **Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C. L., et al.** The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry / Spectrochim. Acta, Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 939 – 951. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.013
3. **Рябов В. Д.** Химия нефти и газа: учебное пособие. — М.: ИНФРА-М, 2023. — 311 с. DOI: 10.12737/1017513

4. **Speight J. G.** Handbook of heavy oil properties and analysis. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2023. — 496 p.
5. **Pereira J. S. F., Moraes D. P., Antes F. G., et al.** Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion / *Microchem. J.* 2010. Vol. 96. N 1. P 4 – 11. DOI: 10.1016/j.microc.2009.12.016
6. **Нукунов Д. Н., Пунанова С. А., Агафонова З. Г.** Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. — М.: ГЕОС, 2001. — 77 с.
7. **Савонина Е. Ю., Катасонова О. Н., Марютина Т. А.** Экстракционное концентрирование кислоторастворимых форм редкоземельных элементов из нефтей волго-уральской нефтегазоносной провинции во вращающихся спиральных колонках / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 12. С. 5 – 10. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-5-10
8. **Gab-Allah M. A., Goda E. S., Shehata A. B., Gamal H.** Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020. Vol. 50. N 2. P 161 – 178. DOI: 10.1080/10408347.2019.1599278
9. **Гребнева-Балюк О. Н., Кубракова И. В., Тютюнник О. А. и др.** Многоэлементный анализ нефти методами АЭС-ИСП и МС-ИСП с использованием микроволновой пробоподготовки / *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 3. С. 218 – 226. DOI: 10.31857/S004445022103004X
10. **Пунанова С. А., Самойлова А. В.** Прогноз фазового состояния залежей углеводородов в ловушках комбинированного строения / *Актуальные проблемы нефти и газа.* 2021. Т. 33. № 2. С. 15 – 27. DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2021-33.art2
11. **Chikwe T., Onojake M.** Geochemical Investigation of Trace Metals in Crude Oils from Some Producing Oil Fields in Niger Delta, Nigeria / *Iran. J. Oil Gas Sci. Technol.* 2021. Vol. 10. N 3. P 39 – 48. DOI: 10.22050/ijogst.2021.135210
12. **Chauhan G. A., de Klerk A.** Dissolution Methods for the Quantification of Metals in Oil Sands Bitumen / *Energy Fuels.* 2020. Vol. 34. N 3. P 2870 – 2879. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04065
13. **Михайлова А. Н., Каюкова Г. П., Вахин А. В., Гарев Б. И.** Микроэлементный состав нефтяных экстрактов и асфальтенов из пород высокоуглеродистых доманиковых отложений Татарстана / *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 2. С. 216 – 230. DOI: 10.31857/S0028242122020046
14. **López L., Lo Mónaco S.** Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela / *Fuel.* 2004. Vol. 83. N 3. P 365 – 374. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.06.001
15. **Панюкова Д. И., Магомедов Р. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.** Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов / *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 3. С. 328 – 336. DOI: 10.31857/S0028242121030047
16. **Wang Q., Zhang W., Wang C., et al.** Microstructure of Heavy Oil Components and Mechanism of Influence on Viscosity of Heavy Oil / *ACS Omega.* 2023. Vol. 8. N 12. P 10980 – 10990. DOI: 10.1021/acsomega.2c07713
17. **Осипов К., Мокочунина Т. В., Панюкова Д. И. и др.** Влияние солёности воды на эффективность диспергентов нефти / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 9. С. 16 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-16-22
18. **Калгин Ю. И., Строкин А. С., Тюков Е. Б.** Испытание дорожных битумов и асфальтобетонных смесей: лаб. практикум. — Воронеж: Воронежский ГТУ, 2021. — 93 с.
2. **Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C. L., et al.** The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry / *Spectrochim. Acta, Part B.* 2007. Vol. 62. N 9. P 939 – 951. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.013
3. **Ryabov V. D.** Chemistry of oil and gas: textbook. — Moscow: INFRA-M, 2023. — 311 p. [in Russian]. DOI: 10.12737/1017513
4. **Speight J. G.** Handbook of heavy oil properties and analysis. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2023. — 496 p.
5. **Pereira J. S. F., Moraes D. P., Antes F. G., et al.** Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion / *Microchem. J.* 2010. Vol. 96. N 1. P 4 – 11. DOI: 10.1016/j.microc.2009.12.016
6. **Nukenov D. N., Punanova S. A., Agafonova Z. G.** Metals in oils, their concentration and extraction methods. — Moscow: GEOS, 2001. — 77 p. [in Russian].
7. **Savonina E. Yu., Katasonova O. N., Maryutina T. A.** Extraction concentrating of the acid-soluble forms of rare earth elements from oils of the Volga-Ural oil and gas province using rotating coiled columns / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 12. P 5 – 10 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-5-10
8. **Gab-Allah M. A., Goda E. S., Shehata A. B., Gamal H.** Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil / *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020. Vol. 50. N 2. P 161 – 178. DOI: 10.1080/10408347.2019.1599278
9. **Grebneva-Balyuk O. N., Kubrakova I. V., Tyutyunik O. A., et al.** Multielement Analysis of Oil by ICP – AES and ICP – MS with Microwave-Assisted Sample Preparation / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 3. P 306 – 314. DOI: 10.1134/S1061934821030047
10. **Punanova S. A., SamoiloVA A. V.** Prediction of the phase stat of hydrocarbon deposits in traps of a combined structure / *Akt. Probl. Neft. Gaz.* 2021. Vol. 33. N 2. P 15 – 27 [in Russian].
11. **Chikwe T., Onojake M.** Geochemical Investigation of Trace Metals in Crude Oils from Some Producing Oil Fields in Niger Delta, Nigeria / *Iran. J. Oil Gas Sci. Technol.* 2021. Vol. 10. N 3. P 39 – 48. DOI: 10.22050/ijogst.2021.135210
12. **Chauhan G. A., de Klerk A.** Dissolution Methods for the Quantification of Metals in Oil Sands Bitumen / *Energy Fuels.* 2020. Vol. 34. N 3. P 2870 – 2879. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04065
13. **Mikhailova A. N., Kayukova G. P., Vakhin A. V., Garev B. I.** Microelemental Composition of Petroleum Extracts and Asphaltenes from Rocks of High-Carbon Domanik Sediments of Tatarstan / *Pet. Chem.* 2022. Vol. 62. N 4. P 383 – 396. DOI: 10.1134/S0965544122040016
14. **López L., Lo Mónaco S.** Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela / *Fuel.* 2004. Vol. 83. N 3. P 365 – 374. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.06.001
15. **Panyukova D. I., Magomedov R. N., Savonina E. Yu., Maryutina T. A.** Effects of the composition and molecular structure of asphaltenes on the properties of heavy petroleum feedstock represented by heavy oil from the Ashalchinskoye field and two vacuum residue samples / *Pet. Chem.* 2021. Vol. 61. N 4. P 438 – 445. DOI: 10.1134/S0965544121050108
16. **Wang Q., Zhang W., Wang C., et al.** Microstructure of Heavy Oil Components and Mechanism of Influence on Viscosity of Heavy Oil / *ACS Omega.* 2023. Vol. 8. N 12. P 10980 – 10990. DOI: 10.1021/acsomega.2c07713
17. **Ossipov K., Mokochunina T. V., Panyukova D. I., et al.** The effect of water salinity on the effectiveness of oil dispersants / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 9. P 16 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-16-22
18. **Kalgin Yu. I., Strokin A. S., Tyukov E. B.** Testing of road bitumen and asphalt concrete mixtures: laboratory workshop. — Voronezh: Voronezh State Technical University, 2021. — 93 p. [in Russian].

REFERENCES

1. **Muhammad I., Tijjani N., Dioha I. J., et al.** SARA separation and determination of concentration levels of some heavy metals in organic fractions of Nigerian crude oil / *Chem. Mater. Res.* 2013. Vol. 3. N 4. P 7 – 14.

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-34-41>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СООТНОШЕНИЯ ПАРАМАГНИТНАЯ — ФЕРРОМАГНИТНАЯ ФАЗА МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© **Михаил Юрьевич Беломытцев***, **Евгений Иванович Кузько**

НИТУ «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1; *e-mail: myubelom@yandex.ru

*Статья поступила 27 марта 2023 г. Поступила после доработки 30 апреля 2023 г.
Принята к публикации 25 июля 2023 г.*

Измерение магнитных характеристик металлических объектов позволяет исследовать весь объем материала одновременно, тогда как общепотребительные металлографический и рентгенографический (фазовый) методы дают информацию лишь о тонком слое металла около анализируемой поверхности. В работе представлены результаты определения процентного соотношения парамагнитная — ферромагнитная фаза в металлических материалах магнитометрическим методом, приведено уравнение, связывающее параметры образца и показатель его магнитной проницаемости. С помощью регистрации частоты колебаний электрического контура, построенного на цепочке конденсатор — катушка индуктивности (измерительная катушка), в которую помещался образец, определяли относительное изменение магнитной проницаемости, характеризующей фазовые соотношения. Двухфазную структуру (феррит + аустенит) моделировали помещением в измерительную катушку ферро- и неферромагнитных образцов (Fe + Cu или Fe + X19H10T) в разных пропорциях. Исследовали относительную магнитную проницаемость образцов стали 160X12MФ, закаленных от 1030 – 1250 °С. Установлено, что для получения твердости на уровне 62 HRC температура закалки не должна превышать 1120 °С. Полученные результаты могут быть использованы при поиске оптимальных режимов термической обработки в первую очередь быстрорежущих сталей с высокой устойчивостью аустенита.

Ключевые слова: магнитная проницаемость; инструментальные стали; мартенсит; аустенит; термическая обработка; твердость.

MAGNETOMETRIC DETERMINATION OF THE PERCENTAGE RATIO OF PARAMAGNETIC — FERROMAGNETIC PHASE

© **Michail Yu. Belomyttcev***, **Evgeny I. Kuzko**

National University of Science and Technology “MISIS”, 4, str. 1, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia;
*e-mail: myubelom@yandex.ru

Received March 27, 2023. Revised April 30, 2023. Accepted July 25, 2023.

Measuring of the magnetic characteristics of metal objects makes it possible to study the entire volume of the material simultaneously, while the commonly used metallographic and X-ray (phase) methods provide information only about a thin subsurface metal layer. The results of determining the percentage ratio of the paramagnetic — ferromagnetic phase in metallic materials by the magnetometric method are presented. An equation that relates the magnetic permeability and the parameters of the sample is derived. A relative change in the magnetic permeability, which characterizes the phase relationships, was determined by recording the oscillation frequency of the electric circuit built on the chain capacitor — inductor (measuring coil), in which the sample was placed. A two-phase structure (ferrite + austenite) was simulated by placing ferro- and non-ferromagnetic samples (Fe + Cu or Fe + X19H10T) in different proportions into the measuring coil. The relative magnetic permeability of 160Cr12MoV steel samples quenched at 1030 – 1250°C was studied. It has been revealed that a quenching temperature should not exceed 1120°C

to provide a hardness value of 62 *HRC*. The results obtained can be used in the search for optimal heat treatment regimes, primarily for high-speed steels with a high austenite stability.

Keywords: magnetic permeability; ferritic-martensitic steels; martensite; austenite; heat treatment; hardness.

Введение

В практике металловедения измерение магнитных характеристик металлических объектов находит значительное применение [1 – 4]. Так, измеряя магнитную проницаемость, можно определить, например, критические температуры сталей ферритно-мартенситного класса с 12 % хрома и кинетику процесса распада переохлажденного аустенита в них [5 – 7]. Кроме того, можно решить задачи, связанные с изменением магнитного состояния металла.

Типовая задача в металловедении — анализ фазового состава сплавов. Для ее решения применяют классические методы исследования — металло- и рентгенографический (фазовый) анализы. Однако их использование имеет свою особенность: исследуется тонкий слой металла около анализируемой поверхности (менее микрометра при металлографическом и доли миллиметра при рентгенографическом методе). Общие размеры используемых в этом случае образцов — от нескольких миллиметров до сантиметров.

При термических обработках итоговая операция, формирующая требуемый комплекс свойств, — охлаждение, и результат фазовых превращений зависит от его скорости. Теплопроводность и внешние условия приводят к неравномерности скорости охлаждения по сечению образца. Такая характеристика, как критический радиус прокаливаемости определяет расстояние от поверхности образца заданных размеров и формы, на котором в зависимости от скорости охлаждения происходит смена механизмов фазовых превращений, их продуктов и уровня требуемых характеристик (для улучшаемых конструкционных и типовых инструментальных сталей — смена зоны мартенситного превращения с высокой твердостью на зону диффузионного и/или смешанного механизма, формирующего пониженную твердость). Отметим, что методы, позволяющие оценить фазовое состояние в больших объемах материала за одно измерение (без разделения объема на части для получения многих сечений), затратны по времени и ресурсам.

Помещение образца в однородное (в первом приближении) магнитное поле и измерение тех или иных его магнитных характеристик дают возможность исследовать весь объем материала одновременно. Подобные методы используются давно и широко. Особенность предлагаемого подхода заключается в том, что регистрируемая фи-

зическая характеристика — магнитная проницаемость, а техническая — поля очень малой напряженности, далекой от насыщения, и высокой частоты, позволяющей снизить потери на перемагничивание и повысить точность измерений.

Цель работы — определение процентного соотношения парамагнитная — ферромагнитная фаза магнитометрическим методом.

Материалы, методика, оборудование

Использовали установку, включающую измерительную, электрическую питающую и одновременно регистрирующую (электронную) и программно-компьютерную части.

Основа измерительной части — катушка индуктивности, намотанная на кварцевую трубку виток к витку медным проводом диаметром 0,7 мм в изоляции (количество витков — 40, общая длина измерительной катушки — ~28 мм, диаметр витков (наружный диаметр кварцевой трубки) — 18 мм). Внутренний диаметр кварцевой трубки — 14 мм, это определяло предельные размеры исследуемых образцов (максимальный размер поперечного сечения образцов не превышал 12 мм).

Измерительная катушка, соединенная параллельно с конденсатором, составляла колебательный контур, настроенный на резонансную частоту (~50 кГц). При помещении в катушку металлического образца он начинал играть роль сердечника. При этом менялась индуктивность катушки в целом, что приводило к изменению частоты колебаний контура. Электронная схема, основанная на микропроцессоре ATmega, включала несколько каналов измерения и давала возможность синхронно записывать в виде электронных таблиц данные об изменении частоты колебательного контура и текущее время. Значения параметров отображались на экране компьютера в режиме реального времени.

Относительную магнитную проницаемость рассчитывали в процентах по формуле

$$\mu = \frac{F_0^2 - F^2}{F_0^2} \cdot 100\%,$$

где F_0 , F — частоты колебательного контура без образца и с образцом.

В катушку помещали металлы с разным типом магнетизма: медь электротехническая марки М1 (диамагнетик), аустенитная сталь мар-

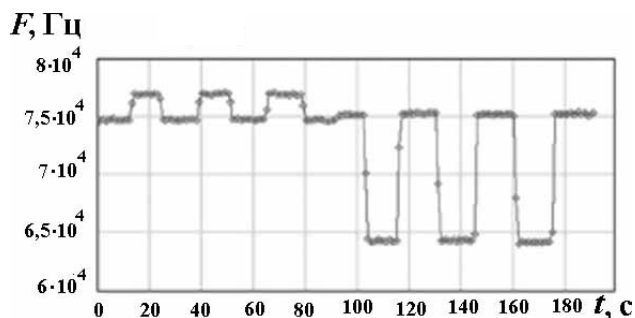


Рис. 1. Магнитограммы при последовательном тестировании медного (первые три «ступеньки» вверх) и стального (последние три «ступеньки» вниз) образцов

Fig. 1. Magnetograms during sequential testing of copper (the first three “steps” up) and steel (the last three “steps” down) samples

ки 08X18H10T (антиферромагнетик), ферритная сталь марки ст. 3 (ферромагнетик). Фиксировали, что относительное изменение магнитной проницаемости уменьшалось на 1–4 % при введении любого из неферромагнитных сердечников и увеличивалось на 15–25 % при введении ферромагнитного сердечника. На рис. 1 приведены магнитограммы при последовательном тестировании медного и стального (ст. 3) образцов.

Эксперименты с ферромагнитными образцами при последовательном уменьшении их размеров показали, что чувствительность схемы составляет 0,02 % от начального значения индуктивности катушки. Результат измерений зависит от массы образца m и его геометрических параметров L , d , S , V (длины — размера вдоль магнитного поля; толщины — размера поперек магнитного поля (в случае цилиндра — его диаметра); площади поперечного сечения; объема). Безусловно, перечисленные геометрические показатели и масса взаимосвязаны.

В измерительную катушку одновременно помещали различное число исследуемых образцов — цилиндров диаметром 3,9–4,2 и длиной 4,9–20 мм, чем добивались изменения показателей L , d , S , V , m . Каждый опыт состоял из трех последовательных измерений с вдвиганием и выдвиганием образца из измерительной катушки.

На основе массива экспериментальных данных для величины F для каждого материала разрабатывали математическую модель (формулу), связывающую показатели L , d , S , V , m с изменением частоты F , а через нее и относительной магнитной проницаемости μ .

Испытания проводили при различной (не только резонансной ~ 50 кГц) частоте F в колебательном контуре в диапазоне 48–350 кГц. Эксперименты показали сложную зависимость μ от F с максимумом при 75 кГц, поэтому дальнейшие испытания проводили при частотах $F =$

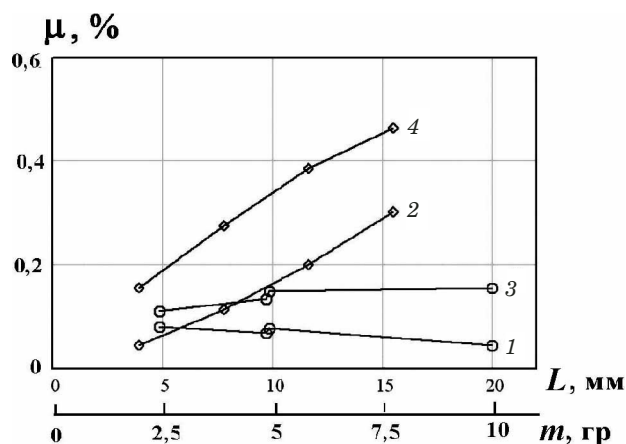


Рис. 2. Зависимости μ от массы m (2, 4) и длины L (1, 3) стального образца (опорная частота — 60 (1, 2) и 80 кГц (3, 4))

Fig. 2. Dependences of μ on the mass m (2, 4) and length L (1, 3) of steel samples [the reference frequency was 60 (1, 2) and 80 kHz (3, 4)]

$= 74,6 - 75,4$ кГц, на которых вариация величины $\Delta\mu/\Delta F$ была минимальной.

Обсуждение результатов

Опыты на всех типах материалов показали линейную (в первом приближении) связь геометрических параметров с магнитной проницаемостью образца (под образцом понимали сумму всех кусочков металла, помещенных одновременно в измерительную катушку). Линейность резко нарушалась при приближении (или превышении) длины образца к длине измерительной катушки, поэтому предельную длину образцов L ограничили 20 мм.

На рис. 2 для стального образца (ст. 3) приведены зависимости регистрируемой относительной индуктивности μ от длины L и массы m при постоянстве остальных параметров. Отметим, что термин «опорная частота» применяется для указания на частоту колебательного контура без образца.

Обобщенную зависимость относительной магнитной проницаемости от параметров образца искали в аддитивной форме вида

$$\mu = A + Bm + CL + Dd + ES + FV,$$

где A, B, C, D, E, F — искомые коэффициенты.

Для решения задачи использовали программу Mathcad. Качество математической модели оценивали на основе принципа максимального правдоподобия. Для этого рассчитывали коэффициент вариации μ как сумму квадратов отклонений экспериментальных значений $\mu_{\text{эксп}}$ от расчетных $\mu_{\text{расч}}$, полученных по регрессионным уравнениям, нормировали на объем вы-

борки $(n - \nu)$ и среднее значение величины $\mu_{\text{ср}} = \Sigma(\mu_{\text{эксп}})/n$ (n — число опытов, ν — число степеней свободы, равное количеству определяемых коэффициентов):

$$Q = \sqrt{\frac{1}{n - \nu} \sum (\mu_{\text{эксп}} - \mu_{\text{расч}})^2} \cdot \frac{100\%}{\mu_{\text{ср}}}$$

Анализ показателя Q показал, что качество модели существенно улучшается при учете не только индивидуальных характеристик образцов, но и их «перекрестных» сомножителей, что, по-видимому, следствие наличия слабой нелинейности соответствующих парных зависимостей.

Минимальные значения Q (4 – 5 %) на ст. 3 и меди были получены при использовании уравнений вида

$$\mu = \frac{F_0^2 - F^2}{F_0^2} = A_1 + A_2L + A_3V + A_4dV$$

На рис. 3 для образцов ст. 3 и меди представлены зависимости экспериментальных и рассчитанных по таким уравнениям значений. Заметим, чем ближе точки расположены к линии биссектрисы, выходящей из начала координат, тем меньше Q и лучше математическая модель.

Получили:

$$\mu = 0,024 + 1,04 \cdot 10^{-3}L - 2,317 \cdot 10^{-4}V - 8,936 \cdot 10^{-6}dV \text{ — для Cu,}$$

$$\mu = -0,013 - 1,162 \cdot 10^{-3}L + 9,061 \cdot 10^{-4}V - 2,122 \cdot 10^{-5}dV \text{ — для ст. 3.}$$

Двухфазную структуру (феррит + аустенит) моделировали, помещая в измерительную катушку смеси образцов Fe + Cu или Fe + X19H10T. Выявили, что по мере увеличения доли ферритных образцов относительная магнитная проницаемость растет, меняя знак с «минуса» (характерного для смеси с преобладанием объема неферромагнитных образцов) на «плюс» (в противоположной ситуации).

Анализ взаимосвязи μ и (% Ауст) (под таким обозначением понимали долю неферромагнитных кусочков) показал наличие зависимости, близкой к линейной, поэтому обобщенную формулу искали также в аддитивной линейной форме в виде

$$\mu = a_1 + b_1m + c_1L + d_1d + e_1S + g_1(\% \text{ Ауст}),$$

где $a_1, b_1, c_1, d_1, e_1, g_1$ — искомые коэффициенты.

Результат значительно улучшался при введении в модель сомножителей, учитывающих со-

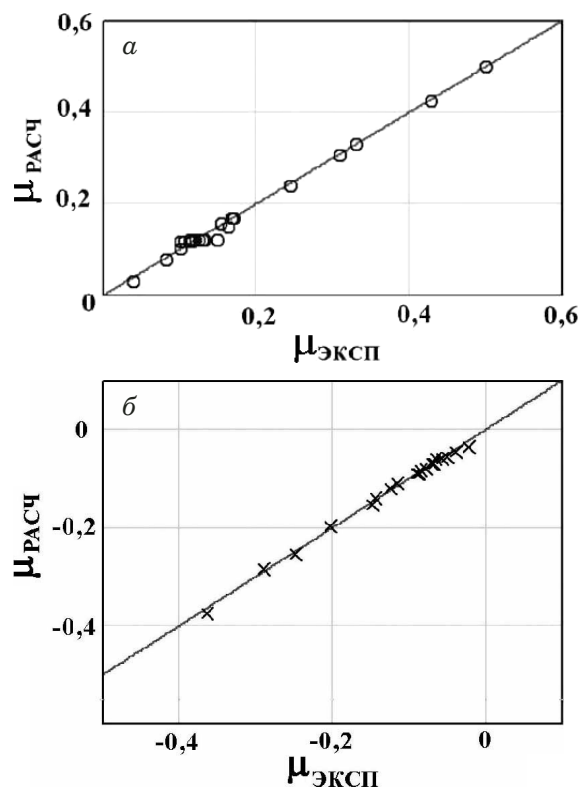


Рис. 3. Зависимости расчетных ($\mu_{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\mu_{\text{эксп}}$) значений относительной магнитной проницаемости для образцов стали (а) и меди (б)

Fig. 3. Dependences of the calculated (μ_{calc}) and experimental (μ_{exp}) values of the relative magnetic permeability for steel (a) and copper (b) samples

вместное влияние факторов (при этом некоторые коэффициенты при непарных слагаемых оказались равными нулю). Уравнения с найденными коэффициентами имели вид:

$$\begin{aligned} \mu &= 9,728 \cdot 10^{-3} + 0,014L + 0,026m - \\ &- 5,571 \cdot 10^{-4}(\% \text{ Ауст}) - 1,255 \cdot 10^{-4}L(\% \text{ Ауст}) - \\ &- 6,639 \cdot 10^{-6}m(\% \text{ Ауст})^2 \text{ — для Fe + Cu,} \\ \mu &= -0,017 + 0,021L + 0,015m + \\ &+ 5,606 \cdot 10^{-5}(\% \text{ Ауст}) - 1,426 \cdot 10^{-4}L(\% \text{ Ауст}) - \\ &- 3,891 \cdot 10^{-6}m(\% \text{ Ауст})^2 \text{ — для Fe + X18H10T,} \end{aligned}$$

где L — длина образца (в случае нескольких образцов они располагались параллельно оси магнитного поля так, чтобы длина каждого «слоя» была одинакова (измерения проводили для $L = 5, 10, 15$ и 20 мм)); m — масса (суммарная) образцов; (% Ауст) — доля (объемная) парамагнитной фазы в общей массе образцов в измерительной катушке во время опыта.

Одинаковые пропорциональные отношения атомных масс Fe и Cu ($A_{\text{Fe}}/A_{\text{Cu}} = 56/64 = 0,875$) и

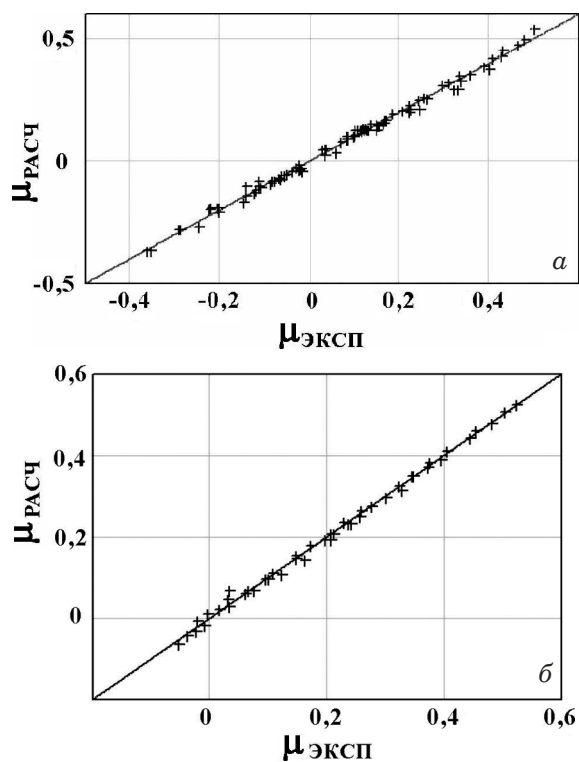


Рис. 4. Зависимости расчетных ($\mu_{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\mu_{\text{эксп}}$) значений относительной магнитной проницаемости для смесей Fe + Cu (а) и Fe + сталь 08X18H10T (б)

Fig. 4. Dependences of the calculated (μ_{calc}) and experimental (μ_{exp}) values of the relative magnetic permeability for Fe + Cu (a) and Fe + steel 08Cr18Ni10Ti (b) mixtures

плотностей ($\rho_{\text{Fe}}/\rho_{\text{Cu}} = 7,8/8,9 = 0,876$) в экспериментах Fe + Cu, а также одинаковая основа материалов в опытах Fe + сталь 08X18H10T (там и там Fe) позволили оперировать объемными содержаниями вместо требуемых атомных. Результаты расчетов приведены на рис. 4 (показатель Q , по которому оценивали коэффициент вариации μ , составил 4 – 6 %).

Контроль фазового состояния инструментальной нержавеющей стали 160X12MФ после термических обработок, применяемых для получения заданного уровня твердости осуществляли с помощью магнитометрического анализа [5]. Отметим, что изделия из данной стали, в частности, применяются как режущие элементы для раскроя материалов на основе бумаги на полиграфических предприятиях, как обкатные ролики при контактном упрочнении поверхности, как штампы горячего деформирования [8 – 17].

Предварительно определяли критические температуры начала образования аустенита при нагреве (A_{c1}), завершении этого процесса (A_{c3}) и начале мартенситного превращения при охлаждении (M_n). Определенные магнитометрическим анализом температуры составили 790, 870 и 392 °С соответственно.

Заметим, что содержание Cr + Mo + V в 160X12MФ характерно для жаропрочных сталей. Вместе с тем содержание углерода и большое количество хрома сближает эту сталь с быстрорежущими сталями. Типовые термические обработки для данных групп сталей различаются [1]. Стандартная схема для жаропрочных сталей включает нагрев на 1050 – 1100 °С, выдержку на этих температурах, охлаждение в масле или на воздухе и повторные нагревы на 650 – 720 °С с выдержкой 1 – 2 ч с охлаждением на воздухе. Для быстрорежущих сталей типовая схема термической обработки предполагает нагрев на 1250 °С, выдержку при этой температуре, охлаждение в масле или на воздухе, повторные неоднократные нагревы на 550 – 650 °С и выдержку при этих температурах 1 – 4 ч с охлаждением на воздухе.

Термическая обработка стали 160X12MФ по первому варианту показала наличие в структуре (наряду с мартенситом) большого количества крупных (и по этой причине малоэффективных для получения высокой твердости) карбидов размерами 1 – 10 мкм. Такая структура свидетельствует о недостаточно высокой температуре нагрева под закалку, которая не позволяет легирующим элементам (в основном в виде карбидов хрома, молибдена, ванадия) полностью раствориться в аустените. Поэтому в быстрорежущих сталях температуру закалки (~1250 °С) выбирают близкой к температуре солидуса.

Термическая обработка по второй схеме с нагревом до 1250 °С выявила, что аустенит, имеющий гранцентрированную кристаллическую решетку и сформировавшийся при этой температуре, очень устойчив по отношению к превращению в низкотемпературную модификацию с тетрагональной кубической (присущей мартенситу) или кубической (присущей ферриту) кристаллической решеткой.

Подобное явление, но в значительно меньшей степени, характерно и для классических быстрорежущих сталей типа Р18 или Р6М5. Для решения этой проблемы в практике термической обработки быстрорезов используют некоторое снижение температуры нагрева под закалку, а также последующие отпуска образцов (изделий), закаленных от номинальной температуры. В процессе отпуска нераспавшийся аустенит превращается в мартенсит. Применительно к 160X12MФ отпуск образцов оказался малоэффективным (превращение аустенита в мартенсит протекало с очень низкой скоростью даже при отпуске при самой высокой из принятых температур 650 °С).

Исследуя влияние температуры нагрева под закалку на фазовый состав и твердость стали 160X12MФ, влияние карбидов на результаты магнитометрического анализа не выявили (по-

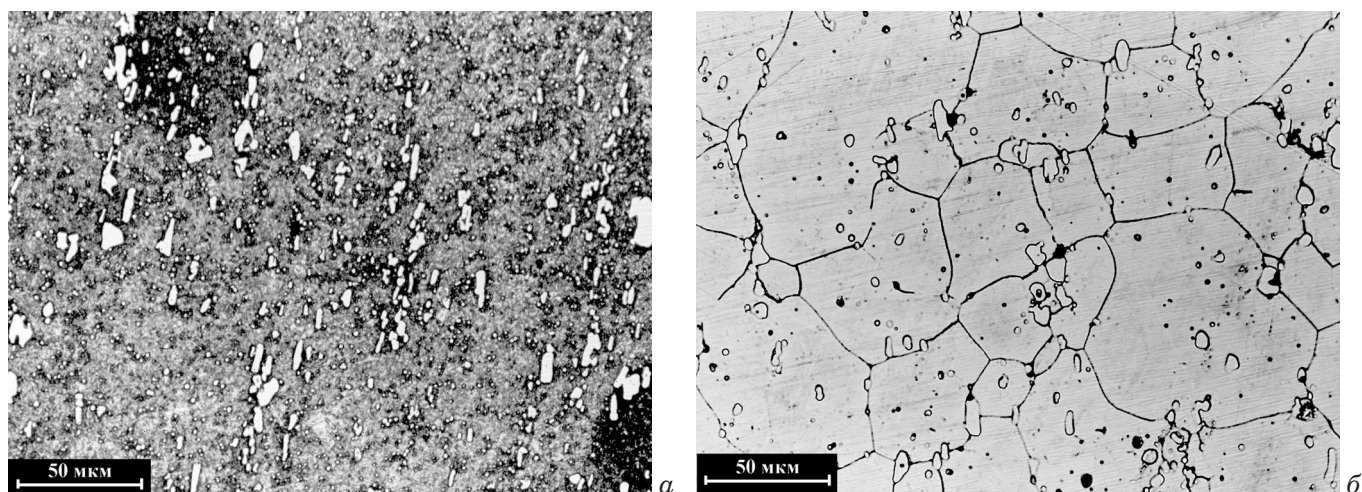


Рис. 5. Структура стали 160X12MФ после закалки от 1080 (а) и 1250 °С (б)

Fig. 5. The structure of 160Cr12MoV steel after quenching from 1080 (a) and 1250°C (b)

видимому, из-за относительно малого их количества и слабого влияния на магнитную проницаемость). Сталь 160X12MФ после закалок от высокой температуры сохраняет аустенитную структуру, что позволяет для нахождения уравнения связи относительной магнитной проницаемости образцов с их фазовым составом применять тот же подход.

В качестве образцов с условно 100 %-м содержанием аустенита и мартенсита использовали образцы после закалки от 1250 и 1080 °С без каких-либо последующих термических воздействий. Структура образцов представлена на рис. 5. И для первых, и для вторых фазовый состав был подтвержден контрольными съемками на рентгеновском дифрактометре.

Исходная форма уравнения зависимости относительной магнитной проницаемости μ от характеристик образцов была принята такой же, как и для экспериментов при совместном анализе Fe + Cu и Fe + X18H10T. Однако наилучший (из числа опробованных) результат получили при использовании большего числа «перекрестных» сомножителей в аддитивной зависимости.

Минимальный коэффициент вариации μ ($Q = 8 - 10\%$) был получен для зависимости

$$\begin{aligned} \mu = & 0,146 - 4,561 \cdot 10^{-3}L^2 - 1,245 \cdot 10^{-6}V^2 - \\ & - 2,868 \cdot 10^{-3}(\% \text{ Ауст}) + 1,534 \cdot 10^{-4}LV + \\ & + 3,933 \cdot 10^{-4}L(\% \text{ Ауст}) - 8,301 \cdot 10^{-4}m(\% \text{ Ауст}). \end{aligned}$$

На рис. 6 представлены результаты расчетов.

С использованием полученной зависимости анализировали результаты измерений магнитной проницаемости на образцах стали 160X12MФ, подвергнутых закалке от 1040 – 1250 °С (среда нагрева — аргон, выдержка перед

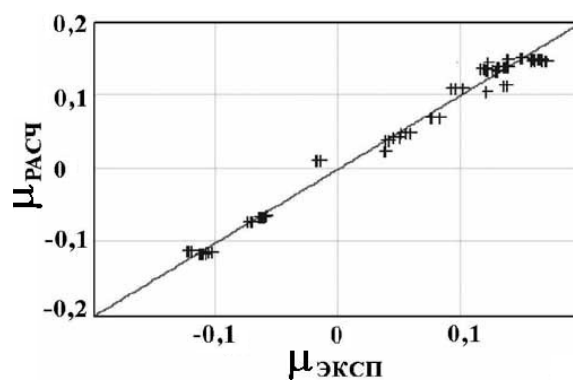


Рис. 6. Зависимость расчетных ($\mu_{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\mu_{\text{эксп}}$) значений относительной магнитной проницаемости образцов стали 160X12MФ при анализе одновременно аустенитных и мартенситных образцов

Fig. 6. Dependence of the calculated (μ_{calc}) and experimental (μ_{exp}) values of the relative magnetic permeability of 160Cr12MoV steel samples (simultaneous analysis of austenitic and martensitic samples)

закалкой в масло — 15 мин, после закалки отпуск не проводили). Значения μ , m , V , L , d , S принимали заданными. Нахождение (% Ауст) осуществляли последовательной подстановкой в формулу значений (% Ауст) от 0 до 100 % (шаг — 2,5), затем определяли разницу между расчетной и измеренной величинами μ . Значение (% Ауст), при котором эта разница была минимальной, принимали за искомое.

На рис. 7 приведена зависимость содержания аустенита в стали 160X12MФ от температуры нагрева под закалку, полученная данным способом.

Видно, что для получения не менее 95 % мартенсита температура закалки не должна превышать 1120 °С (при использовании описанной схемы термической обработки). Твердость стали составила требуемое значение 62 HRC. Отметим,

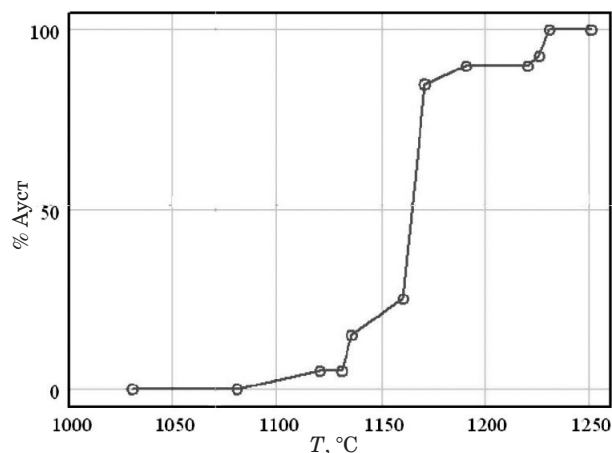


Рис. 7. Температурная зависимость количества аустенита в стали 160X12MФ после закалки

Fig. 7. Temperature dependence of the austenite content in 160Cr12MoV steel after quenching

что полученный результат не отменяет поиска других схем термической обработки стали с таким необычным поведением по отношению к нагревам в высокотемпературную область для получения лучших режущих свойств.

Заключение

Таким образом, предложена методика определения процентного соотношения парамагнитная — ферромагнитная фаза в металлических материалах магнитометрическим методом, включающая нахождение уравнения связи параметров образца и показателя его магнитной проницаемости. Методика позволяет анализировать результаты магнитометрических испытаний и прогнозировать изменение относительной магнитной проницаемости однородных материалов и материалов со структурой из смеси неферромагнитных и ферромагнитных фаз с точностью 8 – 10 % в зависимости от геометрических параметров образцов, их массы и соотношения фазовых составляющих. Магнитометрический анализ образцов стали 160X12MФ после закалки от 1030 – 1250 °C (структура стали — аустенит) показал, что для получения высокого (не менее 95 %) содержания мартенсита температура закалки не должна превышать 1120 °C. Методика как собственно магнитометрического анализа, так и способа поиска уравнений связи независимых (геометрических показателей образцов, долей фаз с различными магнитными свойствами) и зависимых (относительной магнитной проницаемости) величин может применяться в первую очередь к быстрорежущим сталям с высокой устойчивостью аустенита для поиска оптимальных режимов термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Металловедение и термическая обработка стали*. Т. 1. Методы испытаний и исследований / Под ред. Бернштейна М. Л., Рахштадта А. Г. — М.: Металлургия, 1985. — 352 с.
2. **Бабич Н. Г., Захаренко Н. И.** Магнитометрические исследования твёрдых растворов на основе хрома в тройной системе Cr – Co – Mn / Физика металлов и металлосcience. 2003. Т. 96. № 5. С. 28 – 31.
3. **Уваров А. И., Сандовский Н. Ф., Вильданова Н. Ф., Ануфриева Е. И.** Влияние структуры стареющих инваров с метастабильным аустенитом на частотную зависимость магнитной проницаемости / *Металлы*. 2008. № 4. С. 92 – 99.
4. **Корнилова А. В., Селищев А. И., Идармачёв И. М.** Применение магнитных видов неразрушающего контроля для изделий из инструментальных штамповых сталей / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. № 10(724). С. 56 – 62.
5. **Кузько Е. И., Беломытцев М. Ю., Белов В. А.** Исследование фазовых превращений в высокохромистых ферритно-мартенситных сталях магнитометрическим методом / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. № 4. С. 57 – 63.
6. **Беломытцев М. Ю., Кузько Е. И., Прокофьев П. А.** Использование магнитометрического метода для исследования ферритно-мартенситных сталей / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 11. С. 41 – 46.
7. **Беломытцев М. Ю., Кузько Е. И., Прокофьев П. А., Суляев Т. Д.** Определение критических температур и структурного состояния 13 %-х хромистых сталей магнитометрическим методом / *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 9. С. 732 – 738.
8. **Wei Gong, Zhouhua Jiang, Lixiang Zhang, Changyong Chen, Yanwu Dong.** Influence of Mg addition on inclusions and mechanical properties of Cr12Mo1V1 steel under high pressure / *Materials Science and Engineering A*. 2020. Vol. 791. N 139410. P 1 – 11. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139410
9. **Швейкин В. П., Кузнецов В. П., Каманцев И. С. и др.** Влияние термической обработки на структуру и механические свойства инструментальной стали 1,6 % С – 12 % Cr – 0,8 % Мо – 0,9 % V / *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 8(806). С. 21 – 26. DOI: 10.30906/mitom.2022.8.21-26
10. **Мордасов Д. М., Зотов С. В.** Термоциклическая обработка штампов для работы в условиях горячего деформирования из стали X12MФ / *Вестник ТГТУ*. 2016. Т. 22. № 3. С. 481 – 490.
11. **Pirtovšeka T., Kuglera G., Godecb M., Terčelja M.** Microstructural characterization during the hot deformation of 1.17 C – 11.3 Cr – 1.48 V – 2.24 W – 1.35 Mo ledeburitic tool steel / *Materials characterization*. 2011. N 62. P 189 – 197. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.11.016
12. **Di H., Zhang X., Wang G., Liu X.** Spheroidizing kinetics of eutectic carbide in the twin roll-casting of M2 high speed steel / *J. Mater. Process. Technol.* 2005. Vol. 166. P. 359 – 363. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.07.085
13. **Kugler G., Knap M., Palkowski H., Turk R.** Estimation of activation energy for calculating the hot workability properties of metals / *Metallurgiya*. 2004. Vol. 43. N 4. P. 267 – 272.
14. **Imbert C. A. C., McQueen H. J.** Dynamic recrystallisation of A2 and M2 tool steels / *Materials Science and Engineering, A*. 2001. Vol. 313. P. 104 – 116.
15. **Rodenburg C., Krzyzanowski M., Beynon J., Rainforth W.** Hot workability of spray-formed AISI M3-2 high-speed steel / *Materials Science and Engineering, A*. 2004. Vol. 386. P. 420 – 427. DOI: 10.1016/j.msea.2004.07.056
16. **Hetzner D. W.** Refining carbide size distributions in M1 high speed steel by processing and alloying / *Materials characterization*. 2001. N 46. P. 175 – 182.
17. **Ghomashchi M. R.** Quantitative microstructural analysis of M2 grade high speed steel during high temperature treatment / *Acta Materialia*. 1998. Vol. 46. N 14. P. 5207 – 5220.

REFERENCES

1. Metal science and heat treatment of steel. Vol. 1. Methods of testing and research. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 352 p. [in Russian].
2. Babich N. G., Zakharenko N. I. Magnetometric studies of chromium-based solid solutions in the Cr – Co – Mn ternary system / Fiz. Met. Metalloved. 2003. Vol. 96. N 5. P. 28 – 31 [in Russian].
3. Uvarov A. I., Sandovsky N. F., Vildanova N. F., Anufrieva E. I. Influence of the structure of aging invars with metastable austenite on the frequency dependence of magnetic permeability / Metally. 2008. N 4. P. 92 – 99 [in Russian].
4. Kornilova A. V., Selishchev A. I., Idarmachev I. M. The use of magnetic types of non-destructive testing for products from tool die steels / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2015. N 10(724). P. 56 – 62 [in Russian].
5. Kuzko E. I., Belomyttsev M. Yu., Belov V. A. Investigation of phase transformations in high-chromium ferritic-martensitic steels by the magnetometric method / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2018. N 4. P. 57 – 63 [in Russian].
6. Belomyttsev M. Yu., Kuzko E. I., Prokofiev P. A. Using the magnetometric method for the study of ferritic-martensitic steels / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 11. P. 41 – 46 [in Russian].
7. Belomyttsev M. Yu., Kuzko E. I., Prokofiev P. A., Sulyaev T. D. Determination of critical temperatures and structural state of 13 % chromium steels by the magnetometric method / Izv. Vuzov. Cher. Met. 2017. Vol. 60. N 9. P. 732 – 738 [in Russian].
8. Wei Gong, Zhouhua Jiang, Lixiang Zhang, Changyong Chen, Yanwu Dong. Influence of Mg addition on inclusions and mechanical properties of Cr12Mo1V1 steel under high pressure / Materials Science and Engineering A. 2020. Vol. 791. N 139410. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139410
9. Shveikin V. P., Kuznetsov V. P., Kamantsev I. S., et al. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of tool steel 1.6% C – 12% Cr – 0.8% Mo – 0.9% V / Metalloved. Term. Obrab. Met. 2022. N 8(806). P. 21 – 26 [in Russian]. DOI: 10.30906/mitom.2022.8.21-26
10. Mordasov D. M., Zotov S. V. Thermal cycling treatment of dies for operation under conditions for hot deformation from 12CrMoV steel / Vestn. TGTU. 2016. Vol. 22. N 3. P. 481 – 490 [in Russian].
11. Pirtovška T., Kuglera G., Godecb M., Terčelja M. Microstructural characterization during the hot deformation of 1.17 C – 11.3 Cr – 1.48 V – 2.24 W – 1.35 Mo ledeburitic tool steel / Materials characterization. 2011. N 62. P. 189 – 197. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.11.016
12. Di H., Zhang X., Wang G., Liu X. Spheroidizing kinetics of eutectic carbide in the twin roll-casting of M2 high speed steel / J. Mater. Process. Technol. 2005. Vol. 166. P. 359 – 363. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.07.085
13. Kugler G., Knap M., Palkowski H., Turk R. Estimation of activation energy for calculating the hot workability properties of metals / Metallurgiya. 2004. Vol. 43. N 4. P. 267 – 272.
14. Imbert C. A. C., McQueen H. J. Dynamic recrystallisation of A2 and M2 tool steels / Materials Science and Engineering, A. 2001. Vol. 313. P. 104 – 116.
15. Rodenburg C., Krzyzanowski M., Beynon J., Rainforth W. Hot workability of spray-formed AISI M3-2 high-speed steel / Materials Science and Engineering, A. 2004. Vol. 386. P. 420 – 427. DOI: 10.1016/j.msea.2004.07.056
16. Hetzner D. W. Refining carbide size distributions in M1 high speed steel by processing and alloying / Materials characterization. 2001. N 46. P. 175 – 182.
17. Ghomashchi M. R. Quantitative microstructural analysis of M2 grade high speed steel during high temperature treatment / Acta Materialia. 1998. Vol. 46. N 14. P. 5207 – 5220.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-42-49>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕШЕНИЕМ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

© Виктория Васильевна Петухова, Ольга Михайловна Огородникова*

Уральский федеральный университет, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19;

*e-mail: Olga.Ogorodnikova@UrFU.ru

*Статья поступила 7 июля 2023 г. Поступила после доработки 8 сентября 2023 г.
Принята к публикации 24 октября 2023 г.*

Теплофизические свойства формовочных материалов литейного производства обусловлены изменением связующих веществ в их составе при тепловом воздействии на технологическую оснастку, изготовленную из смесей на основе песка. В работе представлены результаты разработки алгоритма моделирования теплофизических свойств песчаных формовочных смесей, применяемых в литейной оснастке. При моделировании использовали решение обратной задачи теплопроводности методом Левенберга – Марквардта, предполагающим обращение в итерациях к результатам решения прямой задачи по вычислению нестационарного температурного поля. Прямую задачу нелинейной теплопроводности при затвердевании отливки в песчаной форме решали с помощью программы LVMFlow. Данные о температурном поле при затвердевании отливки из сплава АК7 в песчаной форме получали с использованием термопар. Выполнена оценка точности измерений температуры термопарами применительно к технологическим процессам литья в песчаную форму в зависимости от размеров отливки и температуры плавления литейного сплава. Для экспериментального определения температурных полей в отливках из алюминиевого сплава рекомендованы термопары с хромель-константановыми электродами. Предложен алгоритм для обработки температурных полей, измеренных термопарами в эксперименте по затвердеванию отливки в песчаной форме, и расчетных, полученных при моделировании идентичного литейного процесса в программе LVMFlow. Разработанный алгоритм, реализованный в программной среде SciLab, обеспечивает корректное построение матрицы Якоби. Полученные результаты могут быть использованы при компьютерном моделировании технологии литья с учетом теплофизических свойств материалов формы, что сокращает сроки разработки технологических процессов и оснастки.

Ключевые слова: компьютерное моделирование; литейные технологии; формовочные материалы; теплофизические свойства; обратная задача теплопроводности.

MODELING OF THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MOLDING MATERIALS BY SOLVING THE INVERSE HEAT CONDUCTIVITY PROBLEM

© Viktoriya V. Petukhova, Olga M. Ogorodnikova*

Ural Federal University, 19, ul. Mira, Yekaterinburg, 620002, Russia; *e-mail: Olga.Ogorodnikova@UrFU.ru

Received July 7, 2023. Revised September 8, 2023. Accepted October 24, 2023.

The thermo-physical properties of molding materials for sand casting depend on changes in the composition of binders under thermal action on the technological equipment made from sand-based mixtures. We present the results of developing an algorithm for modeling the thermo-physical properties of molding materials used in sand casting. We used the solution of the inverse problem of heat conduction by the Levenberg – Marquardt method which suggested using iterations to the results of solving the direct problem of calculating the non-stationary temperature field. The direct problem of the nonlinear thermal conductivity upon solidification of a casting in a sand mold was solved using the LVMFlow program. Data on the temperature field during solidification of the AK7 alloy casting in a sand mold were obtained using thermocouples. The accuracy of temperature measurements with thermocouples was assessed in relation to sand casting processes depending on the casting dimensions and the melting temperature of the casting alloy. Thermocouples with chromel-constantan electrodes are recommended for the experimental determination of temperature fields in aluminum alloy castings. The proposed algorithm is intended for processing data on temperature fields measured by thermocouples upon solidification of castings in a sand mold and calculated by simulating the identical casting process in the LVMFlow program. The developed algorithm is implemented in the SciLab software environment and ensures the correct construction of the Jacobian matrix. The results obtained can be used in computer simulation of casting technology, taking

into account the thermo-physical properties of mold materials, which reduces the time spent for the development of technological processes and equipment.

Keywords: simulation; foundry technologies; molding materials; thermo-physical properties; inverse problem of heat conduction.

Введение

В компьютерном моделировании технологий можно выделить класс высокотемпературных процессов, математическая модель которых основана на нелинейном уравнении теплопроводности. В нелинейном уравнении коэффициенты, представляющие теплофизические характеристики материалов, зависят от температуры, поэтому численное решение уравнения — вычисление нестационарного температурного поля решением прямой задачи теплопроводности — выполняются итерационно с уточнением на каждой итерации текущих значений коэффициентов [1, 2].

К высокотемпературным относят технологические процессы с использованием интенсивных источников энергии для нагрева и плавления материалов (литье, сварка, термообработка, пайка, наплавка, кислородная резка, выращивание монокристаллов, лазерные, аддитивные, плазменные и ионные технологии и др.) [3]. Для реализации технологических процессов изготавливают оснастку из металлических и неметаллических материалов. Компьютерное моделирование высокотемпературных процессов требует в качестве входных данных теплофизические свойства материалов во всем интервале нагрева и охлаждения. Свойства (теплопроводность, удельная теплоемкость, плотность) могут быть представлены в базе данных симулятора технологий табличными функциями с линейной интерполяцией между заданными точками (например, программа LVMFlow). Другой вариант представления данных о свойствах — аппроксимирующие функции первого или второго порядка с разбиением всего температурного интервала на характерные участки (например, программа SolidCast).

В решении прямой задачи теплопроводности при компьютерном моделировании технологии литья учитываются свойства литейного сплава и материалов формы, в которой происходит кристаллизация сплава и охлаждение отливки. Свойства металлических сплавов обусловлены содержанием компонентов и фазовым составом, которые с высоким уровнем достоверности определяются экспериментально или вычисляются с помощью соответствующего программного обеспечения [4, 5]. Заметим, что если в передаче теплоты участвуют новые нестабильные материалы, смеси и композиты, то определение свойств бывает проблематичным. В некоторых случаях отсутствуют надежные методики экспе-

риментального измерения высокотемпературных характеристик материалов, например, прочности сплава вблизи температуры солидус [6].

Свойства неметаллического материала формы зачастую не удается определить по составу, поскольку в состав смесей входят компоненты, содержание и свойства которых не стандартизованы. Так, формовочные смеси на основе песка изготавливаются по техническим условиям предприятия из исходных веществ разного минералогического и зернового составов с большим разнообразием режимов уплотнения, отвердевания, сушки, спекания [7]. Более того, вода и смолы в составе песчаной смеси меняют агрегатное состояние, частично выходя в виде газов различным образом в зависимости от ряда параметров. Соответственно, возникает неопределенность входных данных для компьютерного моделирования процессов переноса теплоты в формовочных материалах на песчаной основе.

Неопределенность входных данных приводит к неточным результатам прогнозирования температурных полей, дефектов, потоков расплава. Данные корректируют с учетом адаптации к условиям производства и статистического анализа результатов множественных определений, валидацией и верификацией измерений [8, 9]. Вместе с тем более прогрессивное направление корректировки входных данных для повышения точности компьютерного моделирования высокотемпературных технологий — решение коэффициентной обратной задачи теплопроводности [10].

Цель работы — разработка алгоритма моделирования теплофизических свойств песчаных формовочных смесей в составе компьютерной модели технологических процессов литья.

Решение обратной задачи теплопроводности для уточнения коэффициентов нелинейного уравнения теплопроводности

При компьютерном моделировании высокотемпературных технологий анализ технологических параметров, кинетики и динамики процессов или структурных преобразований основан на изменении расчетных температурных полей [11]. Распределение температуры в моделируемом пространстве определяется численным решением нелинейного дифференциального уравнения второго порядка в частных производных,

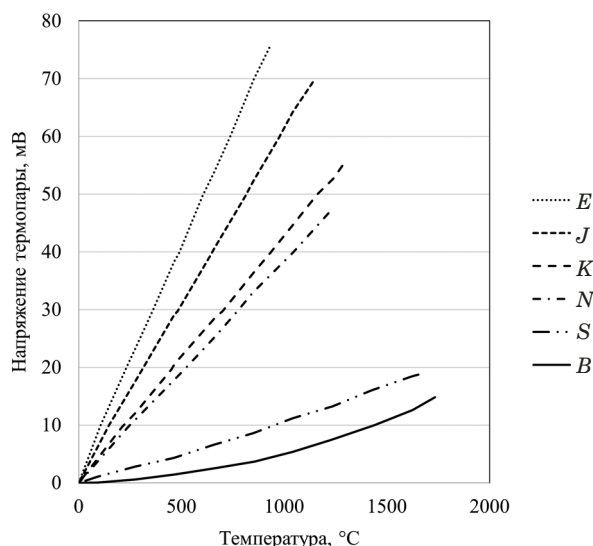


Рис. 1. Зависимость напряжения от температуры для термопар типов *B* (платинородий-платинородий), *S* (платинородий-платина), *E* (хромель-константан), *J* (железо-константан), *K* (хромель-алюмель) и *N* (нихросил-нисил)

Fig. 1. Temperature dependence of voltage for thermocouples of types *B* (platinorodidium-platinorodidium), *S* (platinorodidium-platinum), *E* (chromel-constantane), *J* (iron-constantane), *K* (chromel-alumel), *N* (nichrosyl-nisyl)

коэффициенты которого — теплофизические свойства материалов [12].

Обратная задача теплопроводности состоит в отыскании коэффициентов уравнения теплопроводности по известным значениям температуры, полученным экспериментально [13]. В процессе решения обратной задачи стремятся совместить расчетное температурное поле с экспериментальными данными, меняя коэффициенты в уравнении теплопроводности.

Для решения обратной задачи применяют различные математические методы (квазиобращения, Левенберга – Марквардта, регуляризации на компактных множествах, регуляризации по Тихонову и др.) [14 – 16]. При этом численное решение нелинейных задач реализуется итерационно. В данном случае обратную задачу теплопроводности решали методом Левенберга – Марквардта, особенность и преимущество которого заключаются в том, что основанный на этом методе алгоритм обработки данных не запрашивает пространственные координаты узлов расчетной сетки. Такой подход позволяет решать поставленную задачу на произвольных геометрических объектах [17]. В нашем случае задача решалась для цилиндрической геометрии тестового образца, что упрощало модель и приближало задачу к осесимметричной или одномерной постановке. Отметим, что сам алгоритм применим к сложным пространственным геометриям фасонных и крупногабаритных отливок, температурное поле

которых можно экспериментально регистрировать термопарами в цеховых условиях. Это делает разрабатываемый программный инструментальный пригодным для настройки компьютерных моделей и корректировки реальных технологий изготовления ответственных литых деталей [18].

Метод Левенберга – Марквардта предполагает также, что алгоритм обработки данных итерационно запрашивает результаты решения прямой задачи теплопроводности. Решение прямой задачи на каждой уточняющей итерации выполняли с использованием программы LVMFlow. В этой программе была настроена вычислительная модель, позволяющая записывать расчетные кривые изменения температуры при кристаллизации сплава в литейной форме.

Влияние термопары на точность расчета температурных полей

Натурные эксперименты по определению температурного поля при кристаллизации сплава АК7 проводили на цилиндрических отливках диаметром 10 мм, которые охлаждались в песчаной форме диаметром 100 мм. Для испытаний выбрали промышленный алюминиевый сплав, поскольку в конструкторско-технологической подготовке производства актуальна настройка вычислительных моделей в привязке к используемым материалам и программам.

Температуру измеряли с помощью двух термопар, погруженных в расплав. Использовали интегральные термопары типа *B* (платинородий 30%/платинородий 6%) в керамической трубке, состоящей из высокочистого оксида алюминия [1]. Для удлинения термоэлектродов и подключения термопар к видеографическому регистратору использовали компенсационные провода медь – никель.

Используемая термопара применима для расплавленной стали, но имеет низкую номинальную чувствительность (7,7 мкВ/К). Для нее требуется усилитель с низкими шумами для усиления напряжения на выходе. В противном случае показания датчика могут быть некорректно преобразованы. На рис. 1 показана выходная характеристика термопары типа *B* в сравнении с другими термопарами, которые отличаются материалами термоэлектродов. Заметим, что если эксперимент ограничен сплавами с температурой плавления до 900 °C, то предпочтительней термопара типа *E* с хромель-константановыми электродами.

При размерах образца, соизмеримых с размерами термопары, сама термопара может внести искажения в измерение температуры, и возникает вопрос о включении термопары в вычислительную модель. Действительно, измеренные

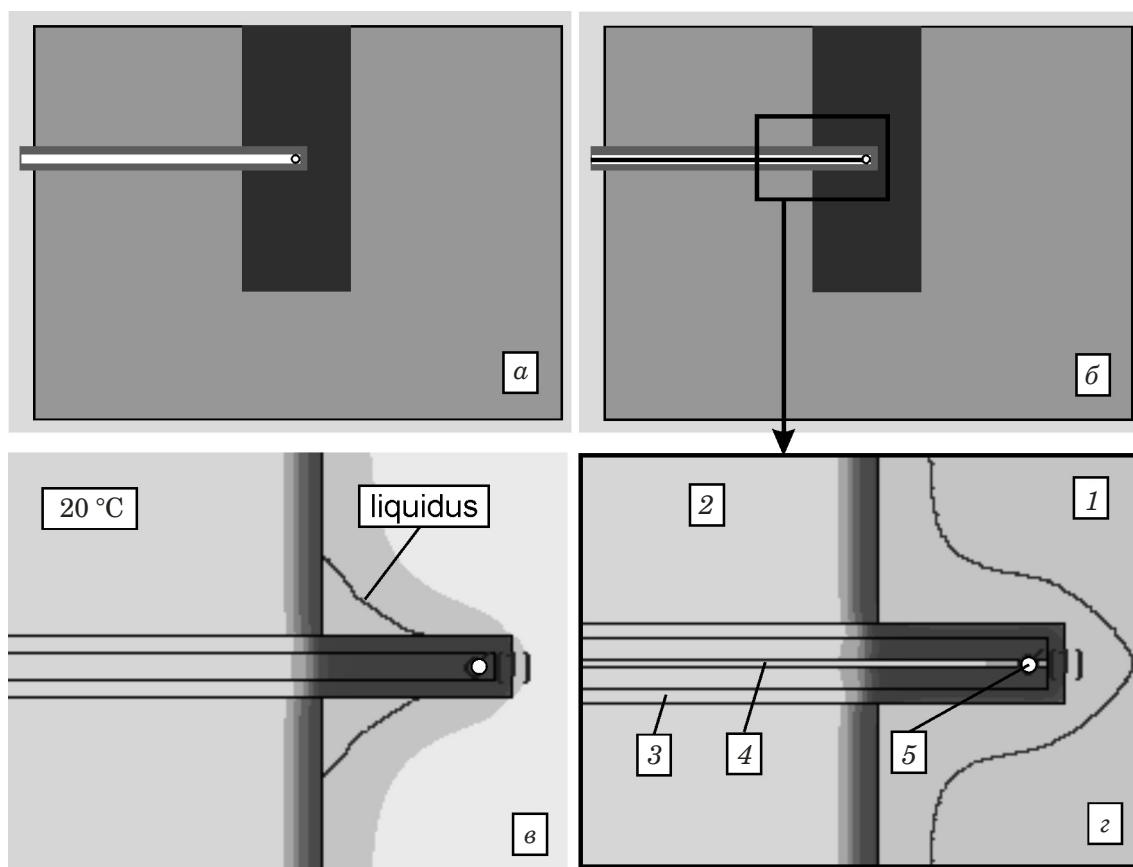


Рис. 2. Варианты представления термопары в вычислительной модели (а, б) и соответствующее температурное поле в сечении цилиндрической геометрии (в, г) спустя 1,5 с после заливки расплава в форму: 1 — расплав; 2 — песчаная форма; 3 — стеклянный колпачок; 4 — платинородиевый электрод; 5 — сенсор температуры

Fig. 2. Representation of a thermocouple in the computational model (a, b) and the corresponding temperature field in a section of cylindrical geometry (c, d) 1.5 sec after pouring the melt into the mold: 1 — melt; 2 — sand mold; 3 — glass cap; 4 — platinum-rhodium electrode; 5 — temperature sensor

температурные кривые содержат систематическую ошибку на начальном этапе, которая выявляется по калибровочной точке — температуре расплава, поскольку она известна заранее.

Моделирование процесса кристаллизации выполняли в программе LVMFlow. В вычислительной модели задавали разные варианты регистрации температуры в точке расположения горячего спая термопары. Были рассмотрены варианты модели без термопары, с упрощенным и полным представлением термопары. На рис. 2 представлены варианты с упрощенной геометрией, когда термопара присутствует в виде: 1) стеклянного колпачка (см. рис. 2, а); 2) платинородиевого электрода в стеклянном колпачке (см. рис. 2, б). Во втором случае расчетная температура в начальный период снижается (см. рис. 2, г) и приближается к искаженным экспериментальным данным.

Температурные поля получены решением прямой задачи теплопроводности (программа LVMFlow) и представляют два варианта теплоотвода от точки измерения температуры. В первом

(см. рис. 2, в) теплоотвод осуществляется через стеклянную трубку и воздух, ее наполняющий. Во втором варианте (см. рис. 2, г) на теплоотвод влияет тонкий металлический стержень, которому в модели для стержня назначены теплофизические свойства платинородиевого электрода. При этом программа LVMFlow позволяет в точке сенсора 5 вывести температурную кривую охлаждения и количественно оценить разницу температур для вариантов вычислительной модели в сравнении с экспериментальными результатами.

Получили, что в момент времени 50 с температура в точке сенсора для второго варианта модели совпадает с экспериментальным значением и составляет 550 °С, что на 50 °С ниже аналогичного значения для первого варианта. Первому варианту упрощенной модели соответствует график (рис. 3), показывающий количественное отличие значений температуры, измеренных экспериментально и вычисленных в точке местоположения горячего спая термопары.

Из анализа температурных полей вычислительной модели можно предположить, что для

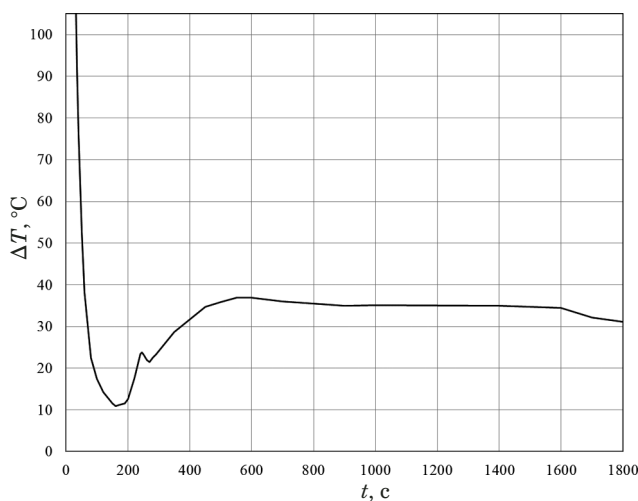


Рис. 3. Временная зависимость разности значений температуры ΔT , измеренной экспериментально и вычисленной в точке местоположения горячего спая термопары с использованием компьютерной модели без корреляции свойств песчаной смеси

Fig. 3. Time dependence of the difference in the temperature values ΔT measured experimentally and calculated at the site of the thermocouple hot junction using a computer model before correcting the properties of the sand mixture

повышения точности измерения температуры термопарой в заводских условиях необходимо уменьшить длину компенсационного медно-никелевого провода от литейной формы до регистратора, а также усилить его теплоизоляцию. Отметим, что корректировка компьютерной модели в заводских условиях становится эффективной в случае подготовки производства крупногабаритных фасонных отливок. После корректировки компьютерной модели по свойствам формовочных материалов и теплоотводу в программной среде LVMFlow можно быстро проанализировать большое количество вариантов технологической оснастки, что важно в случае дорогостоящих и технологически сложных литых деталей.

Алгоритм для решения обратной задачи теплопроводности

Суть использования метода Левенберга – Марквардта в численном решении обратной задачи теплопроводности применительно к компьютерному моделированию технологий литья заключается в оценке влияния каждой учтенной точки температурной зависимости свойств материала на смещение расчетных кривых изменения температуры в заданных точках технологического пространства. Метод дает возможность выполнить локальную оптимизацию, оценить тенденцию необходимого изменения элементов вектора свойств и показать относительную значимость каждого элемента.

В вычислительных экспериментах по решению прямой задачи теплопроводности (программа LVMFlow) исследовали каждую точку дискретной температурной зависимости теплофизических свойств. Выявляли те точки, изменение которых приводит к приближению расчетной температурной кривой к экспериментальной.

Свойства песчаной смеси корректировали, соответственно, подлежащие проверке и возможному изменению точки температурной зависимости теплопроводности и удельной теплоемкости смеси были организованы в виде векторного аргумента $\{P\}$ — единого вектора-столбца значений свойств. Зафиксированные в натуральных или вычислительных экспериментах значения температуры были организованы в виде векторной функции $\{T\}$ — вектора-столбца значений температуры.

По результатам вычислительных экспериментов была составлена матрица Якоби J как частная производная векторной функции $\{T\}$ (N элементов) по векторному аргументу $\{P\}$ (M элементов).

Предложенный алгоритм корректировки теплофизических свойств формовочного материала на основе песка включал:

- 1) метод Левенберга – Марквардта для решения обратной задачи теплопроводности;
- 2) формирование температурной зависимости свойства, начиная с исходного значения, которое присваивалось двум крайним точкам температурного интервала;
- 3) итерационный подход, уплотняющий график зависимости свойства на каждой итерации (добавлялась новая точка между двумя существующими по линейному закону, и таким образом минимизировался объем вычислений);
- 4) проверку и исключение из формирования матрицы Якоби сингулярных точек по коэффициенту близости температурной кривой в пробных вычислительных экспериментах к исходной расчетной кривой, что обеспечивало обратимость матрицы;
- 5) формирование квадратной матрицы Якоби с помощью выбора точек температурной кривой в количестве, равном числу точек свойств ($N = M$).

Исключить сингулярные точки при формировании матрицы Якоби необходимо, поскольку они не вызывают смещения расчетной температурной кривой. Фиксация кривой означает, что итоговое значение свойства достигнуто и его дальнейшее изменение не требуется, либо сингулярная точка не влияет на процесс теплообмена. Например, в вектор свойств включено значение свойства при температуре 800 °C, а температура расплава равна 720 °C, т.е. в вычислительной модели отсутствуют объемы, нагретые до 800 °C.

Практическая реализация

Разработанный алгоритм реализован и исследован в программной среде SciLab версии 6.1.1. Программа SciLab выбрана для проверки разработанного алгоритма, так как она имеет средства для матричных вычислений.

Поскольку в натурном испытании исследовали кристаллизацию алюминиевого сплава АК7, температура плавления которого не превышала 700 °С, в решении обратной задачи было принято физическое ограничение входных данных: свойства песчаной смеси рассматривали в диапазоне 20 – 700 °С. Теплопроводность песчаной смеси при нагреве и охлаждении в технологическом процессе литья неоднородно меняли по объему литейной формы в зависимости от ряда факторов, включающих испарение влаги, выделение газа, структурные превращения компонентов смеси. В компьютерной модели технологического процесса литья функция теплопроводности для некоторого объема материала играла роль интегральной характеристики, не зависящей от времени; аргумент функции — температура.

Для проведения вычислительного эксперимента в базе данных LVMFlow создали запись о тестовом формовочном материале, плотность и удельную теплоемкость которого задавали константами, а теплопроводность представляли в виде температурной зависимости. Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ для тестового формовочного материала соответствовала экспериментальным данным для песчаной смеси со связующим веществом на основе фурановой смолы. Относительно данной зависимости (точного решения) проводили проверку сходимости алгоритма в вычислительном эксперименте.

Моделирование процесса кристаллизации сплава АК7 осуществляли в программе LVMFlow. Получили температурную кривую в геометрическом центре цилиндрической отливки, которая затвердевает и охлаждается в цилиндрической форме из тестового формовочного материала. Данная кривая (назовем ее квазиэкспериментальной) играла роль экспериментального изменения температуры, зарегистрированного термопарой. Далее имитировали ситуацию, при которой теплопроводность формовочного материала неизвестна и необходимо ее восстановить решением обратной задачи теплопроводности.

На рис. 4 показано приближение температурной зависимости теплопроводности для тестового формовочного материала в итерациях разработанного алгоритма. Сходимость результата расчета к квазиэкспериментальным данным можно оценить по изменению коэффициента качества в итерациях алгоритма. Коэффициент качества, вычислявшийся как отношение $\Sigma|T^e - T|/\Sigma T^e$

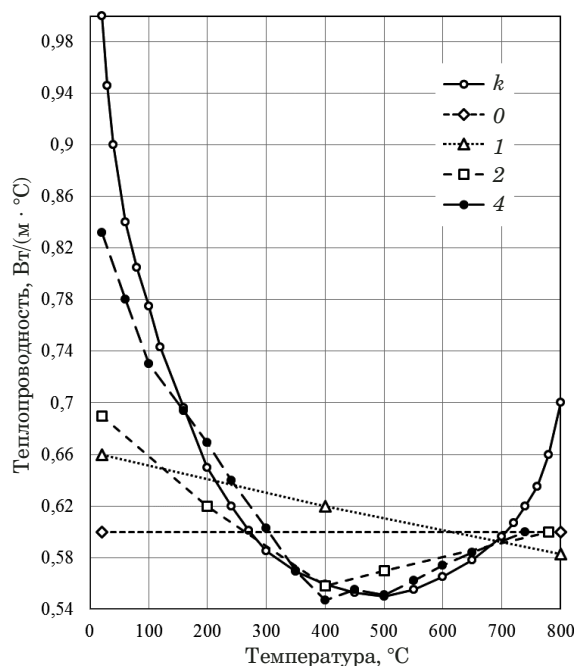


Рис. 4. Восстановление температурной зависимости теплопроводности в итерациях разработанного алгоритма: k — базовая зависимость (точное решение); 0 — исходная расчетная зависимость; $1-4$ — зависимости после соответствующих итераций (приближенные решения)

Fig. 4. Reconstruction of the temperature dependence of the thermal conductivity in iterations of the developed algorithm: k — basic curve (exact solution); 0 — initial calculated curve; $1-4$ — curves after corresponding iterations (approximated solutions)

(T — расчетное значение температуры, T^e — значение температуры в аналогичный момент времени для квазиэкспериментальной кривой в той же точке геометрической модели), в итерациях алгоритма снижался с 3,79 до 0,4 %, т.е. расчетная кривая в точке расположения сенсора температуры уверенно приближалась к квазиэкспериментальной температурной кривой.

Заметим, что предложенный алгоритм тем надежнее находит верное значение свойства при некоторой температуре, чем большее время и в большем объеме соответствующая температура фиксируется в системе. Так, в центральном интервале 300 – 500 °С точки свойств наделяются более высоким весовым коэффициентом, чем в крайних интервалах вблизи 20 и 700 °С. В целом, разработанный алгоритм можно использовать более эффективно, если корректировать теплопроводность формовочной смеси, исходя из имеющейся зависимости для близкой по составу песчаной смеси, т.е. выполнять относительно небольшие смещения точек стартовой кривой.

Заключение

Таким образом, предложен алгоритм подготовки входных данных о теплофизических свой-

ствах формовочных материалов для компьютерного моделирования технологических процессов литья. Необходимость уточнения свойств смесей на основе песка в заводских условиях возникает из-за отсутствия стандартов на составы таких смесей в отличие от металлических сплавов, свойства которых либо известны, либо могут быть определены. Алгоритм основан на решении обратной задачи теплопроводности методом Левенберга – Марквардта и изменяет вектор исходных значений свойств, совмещая расчетные и экспериментальные данные о нестационарном температурном поле. Исключая из расчета сингулярные точки свойств, алгоритм формирует квадратную матрицу Якоби, а метод Левенберга – Марквардта позволяет быстро приближаться к точному решению.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мартыненко С. В., Огородникова О. М.** Компьютерное моделирование технологии изготовления отливки «Рама боковая» с использованием программы LVMFlow / Литейное производство. 2022. № 7. С. 23 – 28.
2. **Мордасов С. А., Негуляева А. П., Чернышев В. Н.** Контроль теплофизических характеристик строительных материалов адаптивным методом с использованием СВЧ-нагрева / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 2. С. 30 – 36. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-2-30-36
3. **Князева А. Г.** Теплофизические основы современных высокотемпературных технологий. — Томск: Томский политехнический университет, 2009. — 357 с.
4. **Шорстов С. Ю., Мараховский П. С., Пахомкин С. И., Размахов М. Г.** Исследование теплоемкости жаропрочного никелевого сплава ВЖМ4 методами дифференциальной сканирующей калориметрии, адиабатическим и калориметрии смещения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 12. С. 30 – 35. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-35-40
5. **Dai S., Wang Y., Chen F., et al.** Design of new biomedical titanium alloy based on d-electron alloy design theory and JMatPro software / Transactions of nonferrous metals society of China. 2023. Vol. 23(10). P. 3027 – 3032. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62829-0
6. **Огородникова О. М.** Напряженно-деформированное состояние металла в эффективном интервале кристаллизации / Литейное производство. 2012. № 9. С. 21 – 24.
7. **Okimura Y., Kato Y., Makino H., et al.** Proposition of new yield criterion for green sand mold and its experimental validation by FEM stress analysis of triaxial compression test / Journal of materials processing technology. 2023. Vol. 318. 118020. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2023.118020
8. **Jia Y., Zou Q., Chen X., et al.** Study on heat transfer behavior and process optimization in differential phase electromagnetic DC casting of extra-large AZ31B alloy flat ingot: numerical simulation and experimental verification / Journal of materials research and technology. 2023. Vol. 24. P. 1108 – 1131. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.03.014
9. **Голубкова Е. В., Комина И. Г., Чиканцева Е. И.** Валидация и верификация методик измерений: мнения и взгляды / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 2. С. 77 – 80. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-77-80
10. **Огородникова О. М., Мартыненко С. В.** Расчетно-экспериментальная корректировка баз данных для компьютерного моделирования литейных процессов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 10. С. 40 – 43.
11. **Огородникова О. М., Рябов Д. Г., Радя В. С.** Компьютерное моделирование теплового режима изложницы при кристаллизации слитков черной меди / Цветные металлы. 2013. № 5. С. 89 – 93.
12. **Новиков С. В., Смирнов А. В., Исаенкова М. Г., Ермакова Н. С.** Исследование остаточных термических напряжений в твердосплавных покрытиях, полученных по электроимпульсной технологии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 11. С. 42 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-42-45
13. **Oliveira A., Avrit A., Gradeck M.** Thermocouple response time estimation and temperature signal correction for an accurate heat flux calculation in inverse heat conduction problems / International journal of heat and mass transfer. 2022. Vol. 185. 122398. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122398
14. **Wang Y., Qian Z.** A quasi-reversibility method for solving a two-dimensional time-fractional inverse heat conduction problem / Mathematics and computers in simulation. 2023. Vol. 212. P. 423 – 440. DOI: 10.1016/j.matcom.2023.05.012
15. **Огородникова О. М., Мартыненко С. В.** Применение алгоритма Левенберга – Марквардта в компьютерном моделировании литейных дефектов / Дефектоскопия. 2015. № 5. С. 63 – 68.
16. **Ngendahayo J., Niyobuhungiro J., Berntsson F.** Estimation of surface temperatures from interior measurements using Tikhonov regularization / Results in applied mathematics. 2021. Vol. 9. 100140. DOI: 10.1016/j.rinam.2020.100140
17. **Zhou Y., Wei D., Wang Y., et al.** Inverse estimation of unknown thermophysical properties of green facades using the Levenberg – Marquardt algorithm / Energy and Buildings. 2023. Vol. 292. 113179. DOI: 10.1016/j.enbuild.2023.113179
18. **Bekele B., Bhaskaran J., Tolcha S., Gelaw M.** Simulation and experimental analysis of re-designing the faulty position of the riser to minimize shrinkage porosity defect in sand cast sprocket gear / Materials today: proceedings. 2022. Vol. 59. N 1. P. 598 – 604. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.090

REFERENCES

1. **Martynenko S. V., Ogorodnikova O. M.** Simulation of the manufacturing technology for the Frame casting using the LVMFlow program / Lit. Proizv. 2022. N 7. P. 23 – 28 [in Russian].
2. **Mordasov S. A., Negulyaeva A. P., Chernyshov V. N.** Control of the thermophysical characteristics of building materials by the adaptive method using microwave heating / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 2. P. 30 – 36 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-2-30-36
3. **Knyazeva A. G.** Thermophysical foundations of modern high-temperature technologies. — Tomsk: Tomsky Politekhni-chesky Universitet, 2009. — 357 p. [in Russian].
4. **Shorstov S. Yu., Marakhovsky P. S., Pakhomkin S. I., Razmakhov M. G.** Stress-strain state of heat capacity of high-temperature nickel alloy VZhM4 by differential scanning calorimetry, adiabatic and mixing calorimetry / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 12. P. 30 – 35 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-35-40
5. **Dai S., Wang Y., Chen F., et al.** Design of new biomedical titanium alloy based on d-electron alloy design theory and JMatPro software / Transactions of nonferrous metals society of China. 2023. Vol. 23(10). P. 3027 – 3032. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62829-0
6. **Ogorodnikova O. M.** Stress-strain state of the metal in the effective range of crystallization / Lit. Proizv. 2012. N 9. P. 21 – 24 [in Russian].
7. **Okimura Y., Kato Y., Makino H., et al.** Proposition of new yield criterion for green sand mold and its experimental validation by FEM stress analysis of triaxial compression test / Journal of materials processing technology. 2023. Vol. 318. 118020. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2023.118020
8. **Jia Y., Zou Q., Chen X., et al.** Study on heat transfer behavior and process optimization in differential phase electromagnetic DC casting of extra-large AZ31B alloy flat ingot: numerical sim-

- ulation and experimental verification / *Journal of materials research and technology*. 2023. Vol. 24. P. 1108 – 1131. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.03.014
9. **Golubkova E. V., Komina I. G., Chikantseva E. I.** Validation and verification of measurement methods: opinions and views / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 2. P. 77 – 80 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-77-80
 10. **Ogorodnikova O. M., Martynenko S. V.** Computational-experimental correction of databases for computer modeling of foundry processes / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2015. Vol. 81. N 10. P. 40 – 43 [in Russian].
 11. **Ogorodnikova O. M., Ryabov D. G., Radya V. S.** Computer simulation of the thermal regime of the mold during the crystallization of blister copper ingots / *Tsvet. Met.* 2013. N 5. P. 89 – 93 [in Russian].
 12. **Novikov S. V., Smirnov A. V., Isayenkova M. G., Ermakova N. S.** Study of residual thermal stresses in hard-alloy coatings obtained by electropulse technology / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 11. P. 42 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-42-45
 13. **Oliveira A., Avrit A., Gradeck M.** Thermocouple response time estimation and temperature signal correction for an accurate heat flux calculation in inverse heat conduction problems / *International journal of heat and mass transfer*. 2022. Vol. 185. 122398. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122398
 14. **Wang Y., Qian Z.** A quasi-reversibility method for solving a two-dimensional time-fractional inverse heat conduction problem / *Mathematics and computers in simulation*. 2023. Vol. 212. P. 423 – 440. DOI: 10.1016/j.matcom.2023.05.012
 15. **Ogorodnikova O. M., Martynenko S. V.** Application of the Levenberg – Marquardt algorithm in computer modeling of casting defects / *Defektoskopiya*. 2015. N 5. P. 63 – 68 [in Russian].
 16. **Ngendahayo J., Niyobuhungiro J., Berntsson F.** Estimation of surface temperatures from interior measurements using Tikhonov regularization / *Results in applied mathematics*. 2021. Vol. 9. 100140. DOI: 10.1016/j.rinam.2020.100140
 17. **Zhou Y., Wei D., Wang Y., et al.** Inverse estimation of unknown thermophysical properties of green facades using the Levenberg – Marquardt algorithm / *Energy and Buildings*. 2023. Vol. 292. 113179. DOI: 10.1016/j.enbuild.2023.113179
 18. **Bekele B., Bhaskaran J., Tolcha S., Gelaw M.** Simulation and experimental analysis of re-design the faulty position of the riser to minimize shrinkage porosity defect in sand cast sprocket gear / *Materials today: proceedings*. 2022. Vol. 59. N 1. P. 598 – 604. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.090

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-50-57>

ВОЗМОЖНОСТИ ВЕРОЯТНОСТНОГО РИСК-АНАЛИЗА ПОВРЕЖДАЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАММА-МОДЕЛИ

© Анатолий Михайлович Лепихин^{1,2*}, Николай Андреевич Махутов³,
Виктор Викторович Лещенко¹

¹ Научно-технический центр «Нефтегаздиагностика», Россия, 105066, Москва, Нижняя Красносельская ул., д. 40/12, к. 4б; *e-mail: aml@ict.nsc.ru

² Институт вычислительных технологий СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика М. А. Лаврентьева, д. 6; e-mail: aml@ict.nsc.ru

³ Институт машиноведения РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4; e-mail: kei51@mail.ru

*Статья поступила 5 июня 2023 г. Поступила после доработки 5 июня 2023 г.
Принята к публикации 28 июля 2023 г.*

Предлагается методика вероятностного риск-анализа технических объектов с накапливаемыми необратимыми повреждениями. Повреждения рассматриваются как стохастический необратимый кумулятивный процесс с поглощающей границей. В качестве модели накопления повреждений используется гамма-процесс с зависящей от времени плотностью распределения вероятностей. Функция распределения ресурса до разрушения и вероятность (риск) разрушения определяются интегрированием плотности вероятностей накопленных повреждений по области риска. Скорость накопления повреждений рассматривается как нестационарная функция времени. Параметры функции распределения накопленных повреждений могут быть определены по данным неразрушающего контроля методом максимума правдоподобия или методом моментов. Особенность и возможности предлагаемой методики показаны на примере риск-анализа коррозионных повреждений критически важных технических объектов — морских промысловых трубопроводов. Представлены результаты расчетов вероятностей разрушения трубопроводов при вариациях параметра формы и параметра масштаба функции распределения повреждений. Установлено, что основное влияние на вероятность разрушения оказывает параметр формы, непосредственно зависящий от времени накопления повреждений. Основное отличие предлагаемой методики от других схем и методик риск-анализа повреждений заключается в том, что параметры гамма-модели явно зависят от времени, что позволяет прогнозировать вероятность разрушения для заданного интервала эксплуатации технических объектов. Предложенная методика может быть адаптирована для других видов повреждений, в частности для процессов длительных повреждений с ростом коррозионных, коррозионно-усталостных и усталостных трещин.

Ключевые слова: технический объект; накопление повреждений; гамма-процесс; риск-анализ; вероятность разрушения; трубопровод; язвенная коррозия.

POTENTIALITY OF PROBABILISTIC RISK ANALYSIS OF DAMAGED TECHNICAL OBJECTS USING THE GAMMA MODEL

© Anatoly M. Lepikhin,^{1,2*} Nikolay A. Makhutov,³ Viktor V. Leschenko¹

¹ NTC NefteGazDiagnostika, 40/12, k. 4b, Nizhnyaya Krasnoselskaya ul., Moscow, 105066, Russia; e-mail: aml@ict.nsc.ru

² Federal Research Center for Information and Computational Technologies, 6, Akad. M. A. Lavrentieva prosp., Novosibirsk, 630090, Russia; e-mail: aml@ict.nsc.ru

³ Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonyevsky Per., Moscow, 101990, Russia; e-mail: kei51@mail.ru

Received June 5, 2023. Revised June 5, 2023. Accepted July 28, 2023.

A technique for probabilistic risk analysis of technical objects with accumulated irreversible damage is proposed. Damage is considered as a stochastic irreversible cumulative process with an absorbing bound-

ary. The gamma process is used as a model of damage accumulation with a time-dependent probability density distribution. The probability distribution function of life before failure and the probability (risk) of failure are determined by integrating the probability density of accumulated damage over the risk area. The damage accumulation rate is considered as a non-stationary function of time. The parameters of damage distribution function can be determined from the data of non-destructive testing using the maximum likelihood method or the method of moments. The potentiality and features of the proposed method are exemplified in the risk analysis of the corrosion damage of critically important technical objects, e.g., offshore pipelines. The results of calculating the pipeline failure probability at various shape parameters and the scale parameter of the damage distribution function are presented. It is shown that the shape parameter which directly depends on the time of damage accumulation most strongly affects the damage probability. The main difference between the proposed methodology and other schemes and methods of damage risk analysis is the explicit time dependence of the gamma model parameters, which makes it possible to predict the probability of failure for a given service interval of technical objects. The proposed technique can be adapted for other types of damage, in particular for processes of long-term damage with the growth of corrosion, corrosion-fatigue and fatigue cracks.

Keywords: technical object; damage accumulation; gamma process; risk analysis; failure probability; pipeline; pitting corrosion.

Введение

Статистический анализ разрушений технических объектов показывает, что они, как правило, обусловлены комплексом причин и факторов, основными из которых являются конструктивно-технологические дефекты и эксплуатационные повреждения. В связи с этим исследованию влияния дефектов и повреждений на прочность, надежность и безопасность конструкций технических объектов уделяется большое внимание [1, 2]. Одним из важных направлений этих исследований является вероятностный анализ с позиций концепции риска аварий, определяемый как риск-анализ [1, 3]. Риск-анализ — важная составная часть риск-ориентированного подхода, принятого в Стратегии национальной безопасности (утверждена Указом Президента РФ от 2021 г., № 400) и Федеральном законе 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

В основной массе публикаций риск-анализ основан на статических моделях теории надежности, анализирующих вероятности отказов в фиксированные моменты времени [4, 5]. Кинетические модели теории надежности используются намного реже [6]. Риск-анализ конструкций с учетом кинетических аспектов статистических ансамблей дефектов и повреждений рассматривается крайне редко. В данной статье обсуждаются возможности такого риск-анализа с использованием кинетических моделей на основе стохастических гамма-процессов. Под риск-анализом понимается определение вероятностей разрушений несущих конструкций технических объектов при зависящих от времени статистических ансамблях дефектов и повреждений. При этом указанная зависимость от времени определяется необратимыми кумулятивными повреждениями в течение заданного отрезка времени или заданного срока эксплуатации конструкции.

Кумулятивные повреждения конструкций вызывают обширный ряд процессов — коррозионных, эрозионных, усталостных, сопровождаемых ползучестью, ростом трещин и др. Интенсивность и последовательность кумулятивных повреждений зависит от истории нагружения, деградации свойств конструкционных материалов, условий окружающей среды и ряда других эксплуатационных факторов. В любой момент времени кумулятивные повреждения имеют статистический разброс, обусловленный различным начальным уровнем повреждений, вариациями интенсивности и последовательности повреждающих воздействий, неоднородностью структуры и механических свойств металла, стратегией технического обслуживания и ремонтов конструкций. В строгом представлении кумулятивные повреждения являются процессами с поглощающей границей, определяемой видом и критерием предельного состояния несущих конструкций. В данной статье рассматриваются возможности риск-анализа с использованием гамма-модели накопления повреждений, впервые предложенной в работе [7].

Формулировка функции риска

В контексте задачи риск-анализа будем полагать, что в любой заданный момент времени t несущие конструкции технических объектов содержат статистические ансамбли конструктивно-технологических и эксплуатационных макродефектов сплошности металла $D(t) = \{d_{ij}(t), i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m\}$, где n — число видов, а m — число типов дефектов. Каждый дефект характеризуется пространственным положением в конструкции и геометрическими размерами $d_{ij} = \{l_x, l_y, l_z\}$. Все виды и типы дефектов условно разделим на две группы: объемные, для которых характеристические размеры соотносятся как

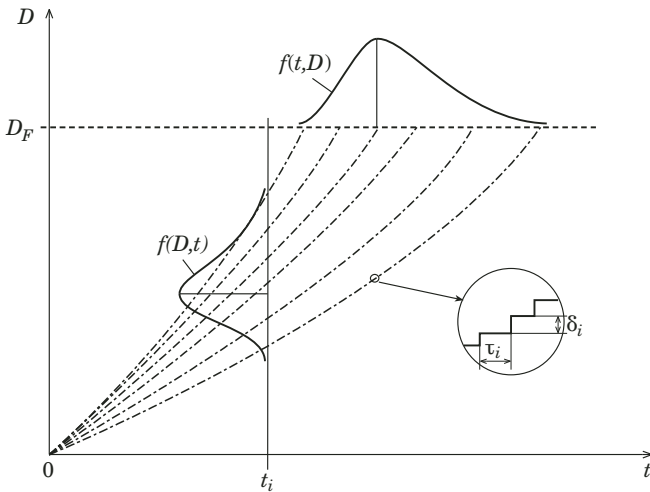


Рис. 1. Схема накопления повреждений

Fig. 1. Scheme of damage accumulation

$l_x \approx l_y \approx l_z$ и плоские (трещиноподобные), для которых $l_x > l_y > l_z$. Такое разделение связано с различием критериев опасности дефектов в зависимости от их формы.

Для всех видов и типов дефектов можно задать условие необратимости $\delta_i = D_i - D_{i-1} \geq 0$ и кинетические условия $\partial D / \partial t = \varphi\{D(t), X(t)\}$, где $X(t)$ — случайные переменные, характеризующие нагрузки, воздействия, характеристики механических свойств и геометрические размеры конструкции. Кинетические условия определяют особенности процесса накопления повреждений в виде развития дефектов. Накопление повреждений происходит до момента достижения предельного состояния конструкции $G\{t: C(D), X\}$, зависящего от критерия предельного состояния, включающего оценку опасности дефекта $C(D)$. Критерий опасности $C(D)$ определяет величину предельного размера дефекта D_F , который можно рассматривать как поглощающую границу процесса $D(t)$. Поглощающей границей является в том смысле, что, достигнув ее, дефекты не могут возвратиться в предыдущее состояние. С учетом изложенного развитие дефектов можно представить как кумулятивный процесс накопления повреждений $D(t)$ с поглощающей границей D_F (рис. 1). В общем случае рост повреждений можно рассматривать как дискретно-непрерывный процесс со случайными неотрицательными приращениями δ_i на случайных интервалах времени $\tau_i = t_i - t_{i-1}$. При этом накопленное за время t повреждение является случайной суммой приращений — $D(t) = \sum_{i=1}^n \delta_i$.

На основании статистического анализа можно полагать, что объемные и плоские дефекты

различных видов и типов (поры, шлаковые включения, раковины, трещины, расслоения, поверхностные, внутренние и др.) в конструкциях являются статистическими ансамблями и могут быть представлены распределениями плотностей вероятностей двух видов: $f_V(k)$ — числа k дефектов в заданном объеме V и $f_V(l)$ — размеров дефектов [3]. С позиций статистики размещений полагаем, что функция $f_V(k)$ может иметь биномиальный или пуассоновский вид:

$$f_V(k) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k}, \quad (1)$$

$$f_V(k) = \frac{\mu^k}{k!} e^{-\mu}, \quad (2)$$

где n — общее число дефектов; μ — математическое ожидание числа дефектов; p, q — вероятности наличия и отсутствия дефекта.

Функции плотностей распределений размеров дефектов $f_V(l)$ теоретически должны иметь экспоненциальный вид, поскольку с понижением размерного масштаба (макро-, мезо-, микро-) число дефектов возрастает. Однако, ограничиваясь макромасштабом и принимая во внимание конечную разрешающую способность методов неразрушающего контроля, наиболее подходящим видом распределений размеров дефектов можно полагать гамма-распределение или распределение Вейбулла:

$$f_V(l) = \frac{\lambda(\lambda l)^{\eta-1}}{\Gamma(\eta)} e^{-\lambda l}, \quad (3)$$

$$f_V(l) = \frac{\beta}{\theta} \left(\frac{l}{\theta}\right)^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\theta}\right)^\beta\right], \quad (4)$$

где $\lambda, \eta, \beta, \theta$ — статистические параметры.

Как отмечено выше, развитие макродефектов сплошности металла происходит вследствие случайных процессов накопления повреждений. С учетом этого накопление повреждений $D(t)$ в каждый момент времени t_i можно характеризовать плотностью распределения вероятностей $f(D, t)$ (см. рис. 1). Распределение моментов времени t_F достижения поглощающей границы D_F будет определять плотность распределения вероятностей ресурса до разрушения $f(t, D)$.

Перераспределение плотностей $f(D, t)$ во времени приводит к изменению вероятностей разрушения $P_F(D, t)$ (рис. 2), которые можно опреде-

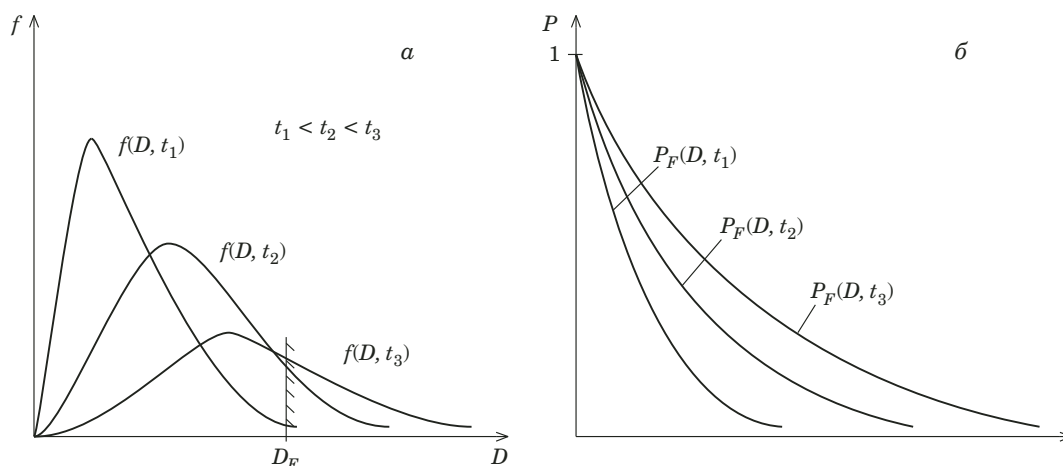


Рис. 2. Схемы изменения плотностей вероятностей повреждений (а) и вероятностей разрушения (б) во времени
Fig. 2. Scheme of changes in the damage probability density functions (a) and the failure probability functions (b) in time

лить интегрированием функции $f(D, t)$ по области риска, определяемой границей D_F :

$$P_F(D, t) = \int_{D_F}^{\infty} f(D, t) dD. \quad (5)$$

Ресурс T до разрушения соответствует моменту первого достижения процессом $D(t)$ поглощающей границы D_F :

$$T = \inf\{t: D(t) \geq D_F\}. \quad (6)$$

Функцию вероятностей распределения ресурса $F(t)$ запишем как

$$F(t) = P\{t: D(t) < D_F\} = \int_0^{D_F} f(D, t) dt. \quad (7)$$

Гамма-модель накопления коррозионных повреждений

Для определения вероятностей (5) и (7) необходимо задать вид функции $f(D, t)$. Обычно такие функции получают методами многократного статистического моделирования роста начальных дефектов со случайными скоростями [3]. Альтернативный метод заключается в трансформации функции $f(D, t)$ во времени с одинаковой для всех дефектов скоростью роста. Наиболее подходящей математической моделью такого типа является гамма-процесс [7, 8]. Модель гамма-процесса качественно отличается от модели случайной скорости тем, что рост дефектов моделируется как сумма последовательности небольших независимых случайных повреждений и, таким образом, скорость непрерывно изменяется во времени. При этом, в отличие от модели со случайной ско-

ростью, рост дефектов следует одному и тому же случайному распределению, независимо от текущих размеров дефектов.

Гамма-процесс повреждений представляет собой непрерывный случайный процесс с независимыми приращениями и функцией плотности вероятностей скорости приращений [9]:

$$f(v) = Ga(v | \eta, \theta) = \frac{v^{\eta-1} \exp(-v/\theta)}{\Gamma(\eta) \theta^\eta}, \quad (8)$$

где $\eta > 0$, $\theta > 0$ — параметры формы и масштаба; $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Причем это процесс обладает свойствами масштабирования и воспроизводимости по параметру: если случайные величины подчиняются гамма-распределению, то их сумма также является гамма-распределением с тем же параметром масштаба и параметром формы α , равным сумме параметров формы — $\alpha = \sum \eta_i$. Эти важные свойства позволяют осуществить переход от гамма-распределения приращений размеров дефектов к гамма-распределению величины накопленных повреждений.

Как отмечено выше, скорость процессов накопления повреждений может меняться во времени. Нестационарность скорости в гамма-модели обычно учитывается заданием параметра формы α в виде степенной функции времени [9]:

$$\alpha(t) = ct^q, \quad c > 0, \quad q > 0, \quad (9)$$

где параметр c определяет эффективную среднюю скорость (изменение тренда) повреждений. Принимая во внимание свойство воспроизводимости по параметру, методом вероятностной трансформации можно показать, что распределе-

ние плотности вероятностей поврежденности также будет иметь вид гамма-функции [8, 10]:

$$f(D, t) = Ga(D, t | \alpha, \beta) = \frac{D^{ct^q-1}}{\Gamma(ct^q)\beta^{ct^q}} \exp(-\beta D). \quad (10)$$

Для оценки параметров распределения (10) можно использовать метод максимума правдоподобия для статистических данных по величинам повреждений D_i в разные моменты времени t_i . Функция правдоподобия L в этом случае является произведением независимых гамма-плотностей для приращений повреждений $\delta_i = D_i - D_{i-1}$:

$$L(\delta_1, \dots, \delta_n | c, \beta) = \prod_{i=1}^n \frac{\beta^{c(t_i^q - t_{i-1}^q)}}{\Gamma[c(t_i^q - t_{i-1}^q)]} \delta^{c(t_i^q - t_{i-1}^q)} \exp(-\beta \delta_i). \quad (11)$$

Оценка максимума правдоподобия для параметра $\hat{\beta}$ будет следующей [10]:

$$\hat{\beta} = \frac{\hat{c} t_n^q}{D_n}, \quad (12)$$

где оценка параметра \hat{c} определяется итеративно из уравнения

$$\sum_{i=1}^n (t_i^q - t_{i-1}^q) \left\{ \Psi[c(t_i^q - t_{i-1}^q) - \log \delta_i] \right\} = t_n^q \log \frac{\hat{c} t_n^q}{D_n}. \quad (13)$$

Функция Ψ — производная от логарифма гамма-функции:

$$\Psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)} = \frac{\partial \log \Gamma(x)}{\partial x}. \quad (14)$$

Другим методом оценки параметров гамма-распределения является метод моментов. Согласно ему оценки определяются по формулам [10]

$$\frac{\hat{c}}{\hat{\beta}} = \sum_{i=1}^n \delta_i \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^{-1} = \frac{D_n}{t_n^q} = \bar{\delta}, \quad (15)$$

$$\frac{D_n}{\hat{\beta}} \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{t_i^2}{\left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^{-1}} \right] = \sum_{i=1}^n (\delta_i - \bar{\delta} t_i)^2. \quad (16)$$

Вероятность разрушения $P_F(t)$ определим интегрированием функции (10) по области риска:

$$P_F(t) = P\{t < T\} = \int_{D_F}^{\infty} \frac{D^{ct^q-1}}{\Gamma(ct^q)\beta^{ct^q}} \exp(-\beta D) dD = 1 - \int_0^{D_F} \frac{D^{ct^q-1}}{\Gamma(ct^q)\beta^{ct^q}} \exp(-\beta D) dD. \quad (17)$$

Таким образом, решение задачи риск-анализа конструкций, содержащих стохастические ансамбли дефектов и повреждений, заключается в задании моделей дефектности по выражениям (1) – (4), формулировке расчетных вероятностных характеристик по формулам (5) – (7), определении параметров гамма-процесса по формулам (9) – (16) и вероятностей разрушения по формуле (17). Следует отметить, что в общем случае D_F может быть случайной величиной с функцией плотности распределения вероятностей $f(D_F)$ или интервалом неопределенности $[D_F, \bar{D}_F]$. В обоих случаях можно получить соответствующие выражения для функции риска на основе формулы (17).

Расчет функции риска трубопроводов с коррозионными повреждениями

Рассмотрим некоторые прикладные аспекты риск-анализа с использованием гамма-модели применительно к конструкциям морских подводных трубопроводов с коррозионными повреждениями. К коррозионным повреждениям относятся: сплошная коррозия, приводящая к уменьшению толщины стенок конструктивных элементов; язвенная коррозия, образующая локальные концентраторы напряжений; коррозионное растрескивание, создающее условия для развития хрупких и квазихрупких разрушений. Для указанных трубопроводов наиболее типична язвенная коррозия [11]. Исследованию процессов коррозионных повреждений трубопроводов посвящено множество публикаций. Вероятностные исследования развития язвенной коррозии рассмотрены в [12 – 14]. Результаты работы [12], охватывающие 50-летний срок эксплуатации трубопроводов, показывают, что параметр c модели (9) изменяется в интервале (0,35 – 0,45) мм/год при коэффициенте вариации $V_c = 0,3$, а параметр q — в пределах 1,2 – 1,4 с коэффициентом вариации $V_q = 0,2$. С учетом этого расчеты по формулам (15) и (16) дают оценки параметра $\beta = [2, 3 - 2, 7]$.

Принимая это во внимание, выполним риск-анализ язвенных коррозионных повреждений промышленного морского нефтепровода диаметром $D = 323$ мм, толщиной стенки $t = 11,0$ мм

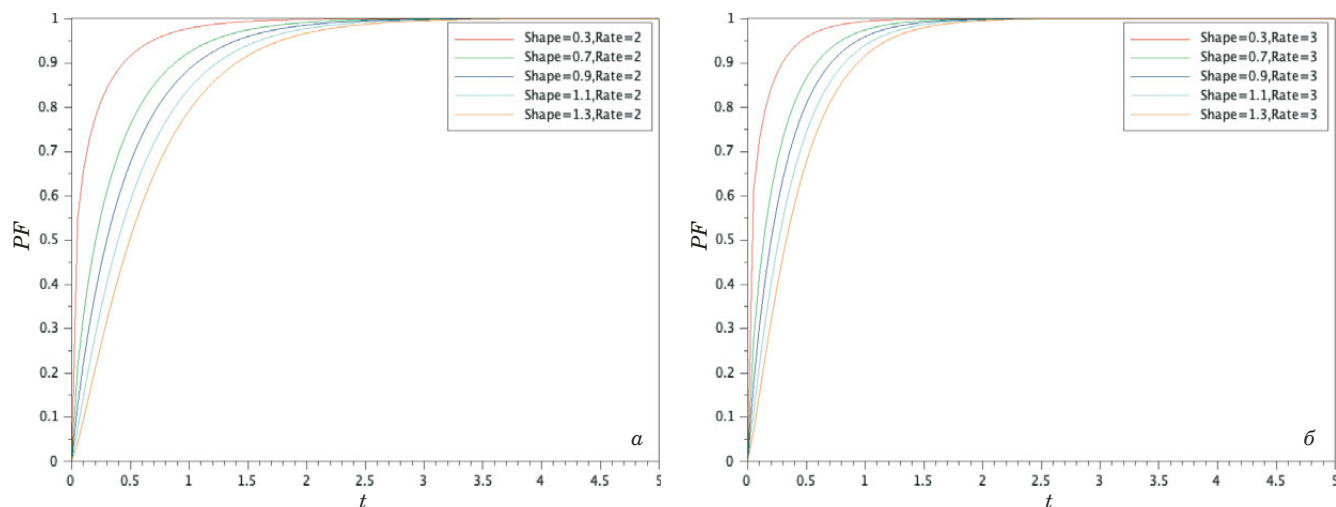


Рис. 3. Расчетные функции вероятностей разрушения трубопровода с коррозионными повреждениями (Shape = α , Rate = β)

Fig. 3. Calculated functions of the failure probability of a pipeline with a corrosion damage (Shape = α , Rate = β)

при рабочем давлении $P = 5,3$ МПа. Внутритрубная диагностика трубопровода длиной 40 км позволила выявить 1643 аномалии в виде язвенной потери металла глубиной от 1 до 4 мм. Статистический анализ показал, что плотность распределения вероятностей глубины аномалий соответствует гамма-распределению со средним значением 1,6 мм и среднеквадратическим отклонением 0,45 мм.

В качестве меры повреждений используем относительную величину $D(t) = h(t)/h_c$, где $h(t)$ — характеристический размер (глубина) дефекта, h_c — критический размер дефекта по условиям эксплуатации. С учетом этих обозначений поглощающей границей процесса накопления повреждений примем $D_F = h(t)/h_c = 1$.

Критический размер коррозионного дефекта можно определить по разным методикам, отличающимся схематизацией формы дефектов и критериальными условиями предельного состояния. В данном случае предельный размер определяли по методике [15]:

$$h_c = \frac{2t}{3} \frac{R_d - \sigma_f}{1,1R_d - \sigma_f/Q}, \quad (18)$$

$$\sigma_f = R_d RF, \quad RF = \frac{1 - \frac{2}{3} \frac{h}{t}}{1 - \frac{2}{3} \frac{h}{tQ}}, \quad Q = \sqrt{1 + 0,8 \left(\frac{l}{\sqrt{Dt}} \right)^2},$$

где R_d — расчетное сопротивление металла трубы; σ_f — критические напряжения; RF — риск-фактор дефекта; Q — поправка Фолиаса на кривизну поверхности; l — длина дефекта.

Для указанной выше статистики язвенных дефектов риск-фактор RF имеет значения в ин-

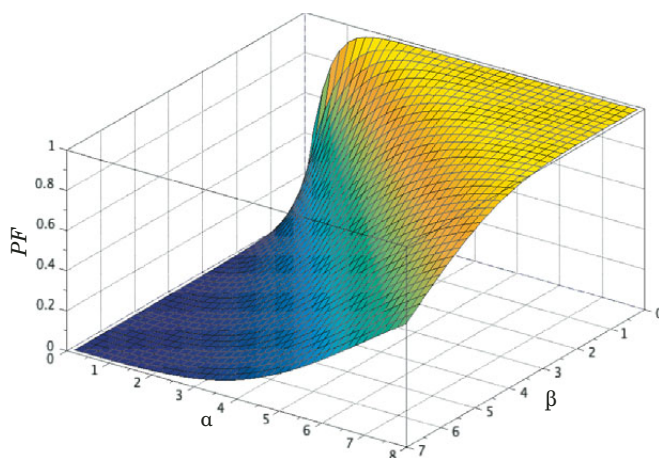


Рис. 4. Расчетная поверхность вероятностей разрушения трубопровода с коррозионными повреждениями

Fig. 4. Calculated surface of the failure probability of a pipeline with a corrosion damage

тервале от 1,007 до 1,01. С учетом этого и на основании выражения (18) получим $h_c \approx 2t/3 = 7,3$ мм. При указанном значении h_c относительная величина повреждений $D(t_k)$ на момент проведения контроля t_k находится в интервале 0,13 – 0,62, что является допустимым для эксплуатации трубопровода при заданном рабочем давлении. Однако, если принять во внимание роль случайных факторов, возникает вопрос об уровне вероятности отказов и сроке следующего проведения внутритрубной диагностики.

Для указанного трубопровода на рис. 3 представлены результаты расчетов вероятностей разрушений $P_f(t)$ с параметрами гамма-функции: $c = 0,4$, $q = [1,2, 1,4]$, $\beta = [2, 3]$ и $t = 1 - 5$ лет. Как видно, вероятности разрушений экспоненциально нарастают в интервале времени от одного

до трех лет. При этом параметр $\alpha(t)$ оказывает более существенное влияние на вероятность разрушения, чем параметр β , что вполне объяснимо его зависимостью от времени. При времени t свыше трех лет вероятности разрушения оказываются близки к единице при всех комбинациях указанных переменных. Следовательно, внутритрубная дефектоскопия должна быть проведена не позднее трехлетнего срока эксплуатации трубопровода.

На рис. 4 приведены результаты расчетов вероятностей разрушения при одновременном изменении параметров в широком диапазоне: $\alpha(t) = [0,1, 8,0]$ и $\beta = [0,4, 4,0]$. Видно, что вероятность разрушения имеет высокую чувствительность к параметру $\alpha(t)$. Увеличение параметра β в рассмотренном диапазоне приводит к незначительному снижению вероятности разрушения. Полученные результаты качественно соответствуют выводам работы [16], где также рассматривался гамма-процесс накопления повреждений с поглощающей границей.

Представленные тестовые результаты показывают, что гамма-модель не требует сложных вычислений или многократных численных реализаций и позволяет выполнять оценки вероятностей разрушения трубопроводов с коррозионными повреждениями на основе статистических данных о распределениях начальных дефектов и скорости их роста. Эти данные можно получить из результатов периодической внутритрубной диагностики. Причем функция риска в данном случае прогнозируется на любой заданный интервал времени.

Следует отметить, что гамма-модели накопления повреждений рассматриваются для моделирования роста усталостных трещин и других деградиационных процессов в конструкциях [10, 17, 18]. Представленные в этих работах обоснования, аналитические выкладки и экспериментальные оценки указывают на перспективность использования гамма-процесса в качестве вероятностной модели риск-анализа кумулятивных повреждений.

Заключение

Рассмотрены возможности риск-анализа повреждаемых конструкций с использованием гамма-модели. Особенность предлагаемой методики заключается в том, что процесс накопления повреждений представляется как кумулятивный стохастический гамма-процесс с зависящими от времени параметрами. Это позволило определить риск как непрерывную функцию времени. При этом плотность распределения повреждений определяется ее непосредственной трансформацией во времени, без статистического моделиро-

вания роста большого числа дефектов с применением метода Монте-Карло. Расчеты функции риска для трубопроводов с коррозионными повреждениями показывают, что методика может быть легко реализована при наличии данных периодического контроля накапливаемых повреждений. Использование кинетических моделей отказов на основе гамма-процесса расширяет возможности риск-анализа конструкций с необратимыми кумулятивными процессами накопления повреждений. Функции риска в этом случае учитывают время непосредственно как параметр. Предложенная методика может быть адаптирована для конструкций с другими видами повреждений, в частности для процессов роста коррозионных и усталостных трещин.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Махутов Н. А.** Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
2. **Кузьмин Д. А.** Исследование остаточной дефектности с использованием методов теории вероятностей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 9. С. 44 – 49. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-44-49
3. **Лепихин А. М., Морозов Е. М., Махутов Н. А., Лещенко В. В.** Возможности оценки вероятностей разрушения и допустимых дефектов элементов конструкций по критериям механики разрушения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 3. С. 41 – 50. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-3-41-50
4. **Haldar A., Manadewan S.** Probability, reliability and statistical methods in engineering design. — John Wiley, 2000. — 304 p.
5. **Todinov M. T.** Reliability and risk models. — John Wiley, 2005. — 322 p.
6. **Богдановф Д., Козин Ф.** Вероятностные модели накопления повреждений. — М.: Мир, 1989. — 342 с.
7. **Abdel-Hameed M.** A gamma wear process / IEEE Trans. Reliab. 1975. Vol. 24. Issue 2. P. 152 – 153.
8. **Younsi K., Chebouba A., Zemmour N., Smati A.** Pipeline Integrity Assessment Using Probabilistic Transformation Method and Corrosion Growth Modeling Through Gamma Distribution / Oil and Gas Facilities. 2013. April. P. 51 – 60.
9. **Noortwijk J. M., Pandey M. D.** A stochastic deterioration process for time-depend reliability analysis. In.: Proceeding of the eleventh IFIP WG 7.5 working conference on reliability and optimization of structural systems. 2 – 5 November 2003, Banff, Canada. P. 259 – 265.
10. Numerical methods for reliability and safety assessment. Multiscale and multiphysics systems / Ed. S. Kadry, A. El Hamy. — Springer, 2015. — 805 p. ISBN 978-3-319-07166-4
11. Handbook of materials failure analysis with case studies from the oil and gas industry / Ed. A. Makhlof. — Elsevier, 2016. — 430 p.
12. **Ahamed M., Melchers R. E.** Probabilistic analysis of underground pipelines subject to combined stress and corrosion / Eng. Struct. 1997. Vol. 19. N 12. P. 988 – 994.
13. **Zelmati D., Bouledroua O., Hafsi Z., Milos B., Djukic M. B.** Probabilistic analysis of corroded pipeline under localized corrosion defects based on the intelligent inspection tool / Eng. Failure Anal. 2020. 115. 1046083. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104683
14. **Velázquez J. C., Hernández-Sánchez E., Terán G., Capula-Colindres S., Diaz-Cruz M., Cervantes-Tobón A.** Probabilistic and Statistical Techniques to Study the Impact of Localized Corrosion Defects in Oil and Gas Pipelines: A Review / Metals 2022. 12. 576. DOI: 10.3390/met12040576

15. ASME B31G-1991. Manual for determining the remaining strength of corroded pipeline (supplement to ANSI/ASME B31G code for pressure piping). — New York: ASME, 1991.
16. **Fouladirad M., Giorgio M., Pulcini G.** A transformed gamma process for bounded degradation phenomena. *Quality and Reliability Engineering International*. 2022. Vol. 39. N 2. P 546 – 564.
17. **Guida M., Penta F.** A gamma process model for the analysis of fatigue crack growth data / *Eng. Fract. Mech.* 2015. N 142. P 21 – 49.
18. **Han D.** Development of a load sharing policy by managing the residual life based on stochastic process. <https://business.utsa.edu/wp-content/uploads/2018/03/0010MSS-694-2016.pdf>

REFERENCES

1. **Makhutov N. A.** Strength and safety. Fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
2. **Kuzmin D. A.** Research of residual defectiveness using methods of probability theory / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 9. P 44 – 49 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-44-49
3. **Lepikhin A. M., Morozov E. M., Makhutov N. A., Le-schenko V. V.** Assessment of failure probabilities and the allowable size of defects in structural elements using the criteria of fracture mechanics / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 3. P 41 – 50 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-3-41-50
4. **Haldar A., Manadevan S.** Probability, reliability and statistical methods in engineering design. — John Wiley, 2000. — 304 p.
5. **Todinov M. T.** Reliability and risk models. — John Wiley, 2005. — 322 p.
6. **Bogdanoff J. L., Kozin F.** Probabilistic models of cumulative damage. — Moscow: Mir, 1989. — 342 p. [Russian translation].
7. **Abdel-Hameed M.** A gamma wear process / *IEEE Trans. Reliab.* 1975. Vol. 24. Issue 2. P 152 – 153.
8. **Younsi K., Chebouba A., Zemmour N., Smati A.** Pipeline Integrity Assessment Using Probabilistic Transformation

- Method and Corrosion Growth Modeling Through Gamma Distribution / *Oil and Gas Facilities*. 2013. April. P 51 – 60.
9. **Noortwijk J. M., Pandey M. D.** A stochastic deterioration process for time-depend reliability analysis. In.: *Proceeding of the eleventh IFIP WG 7.5 working conference on reliability and optimization of structural systems*. 2 – 5 November 2003, Banff, Canada. P 259 – 265.
10. Numerical methods for reliability and safety assessment. Multi-scale and multiphysics systems / Ed. S. Kadry, A. El Hamy. — Springer, 2015. — 805 p. ISBN 978-3-319-07166-4
11. Handbook of materials failure analysis with case studies from the oil and gas industry / Ed. A. Makhlof. — Elsevier, 2016. — 430 p.
12. **Ahmed M., Melchers R. E.** Probabilistic analysis of underground pipelines subject to combined stress and corrosion / *Eng. Struct.* 1997. Vol. 19. N 12. P 988 – 994.
13. **Zelmati D., Bouledroua O., Hafsi Z., Milos B., Djukic M. B.** Probabilistic analysis of corroded pipeline under localized corrosion defects based on the intelligent inspection tool / *Eng. Failure Anal.* 2020. 115. 1046083. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104683
14. **Velázquez J. C., Hernández-Sánchez E., Terán G., Capula-Colindres S., Diaz-Cruz M., Cervantes-Tobón A.** Probabilistic and Statistical Techniques to Study the Impact of Localized Corrosion Defects in Oil and Gas Pipelines: A Review / *Metals* 2022. 12. 576. DOI: 10.3390/met12040576
15. ASME B31G-1991. Manual for determining the remaining strength of corroded pipeline (supplement to ANSI/ASME B31G code for pressure piping). — New York: ASME, 1991.
16. **Fouladirad M., Giorgio M., Pulcini G.** A transformed gamma process for bounded degradation phenomena. *Quality and Reliability Engineering International*. 2022. Vol. 39. N 2. P 546 – 564.
17. **Guida M., Penta F.** A gamma process model for the analysis of fatigue crack growth data / *Eng. Fract. Mech.* 2015. N 142. P 21 – 49.
18. **Han D.** Development of a load sharing policy by managing the residual life based on stochastic process. <https://business.utsa.edu/wp-content/uploads/2018/03/0010MSS-694-2016.pdf>

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-58-71>

СТАДИЙНОСТЬ КИНЕТИКИ УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН: ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ

© Николай Ваганович Туманов

Центральный институт авиационного моторостроения (ЦИАМ), Россия, 111116, Москва, ул. Авиамоторная, д. 2;
e-mail: nvtumanov@ciam.ru

*Статья поступила 7 марта 2023 г. Поступила после доработки 28 апреля 2023 г.
Принята к публикации 30 мая 2023 г.*

Представлена концепция стадийности кинетики усталостных трещин (КУТ), в соответствии с которой стадийность КУТ обусловлена изменением локализованных у фронта трещины критических (предшествующих разрушению) деформационных структур и микромеханизмов разрушения, действующих в этих структурах. На первой стадии КУТ такими структурами являются заторможенные у различных барьеров дислокационные скопления. При этом распространение трещины происходит по энергетически малоемким механизмам хрупкого разрушения с образованием сколов различных масштабов. На второй и третьей стадиях КУТ у фронта трещины формируется критическая двухуровневая фрагментированная структура (двухуровневое наноструктурное состояние). Микрорасслаивания вдоль границ крупномасштабных фрагментов этой структуры, ориентированных в направлении максимальной главной деформации, играют ключевую роль в высокоэнергоемком механизме устойчивого роста трещины на второй стадии КУТ и формируют усталостные бороздки на поверхности разрушения. На третьей стадии КУТ наряду с механизмом устойчивого роста трещины действует механизм зарождения и развития разрушения на границах мелкомасштабных фрагментов критической фрагментированной структуры с образованием микропор, в результате чего на соответствующих участках поверхности разрушения образуются микроямки. Универсальный характер стадийности КУТ и особенности ее проявления проиллюстрированы результатами фрактографического анализа развития трещин мало- и многоциклового усталости в высоконапряженных деталях авиадвигателей при различных условиях циклического нагружения: при автоколебаниях и случайных колебаниях лопаток компрессоров, при повторно-статическом нагружении дисков компрессоров в процессе циклических испытаний в условиях вакуума и в процессе эксплуатации при наличии кристаллографической текстуры.

Ключевые слова: усталостная трещина; критическая деформационная структура; механизм разрушения; фракторельеф.

STAGING OF FATIGUE CRACK KINETICS: PATTERNS AND FEATURES

© Nikolay V. Tumanov

Central Institute of Aviation Motors (CIAM), 2, Aviamotornaya ul., Moscow, 111116, Russia; e-mail: nvtumanov@ciam.ru

Received March 7, 2023. Revised April 28, 2023. Accepted May 30, 2023.

The concept of staging of fatigue crack kinetics (FCK) is presented. According to the developed concept the staging of FCK is attributed to changes in critical (preceding the fracture) deformation structures localized at the crack front and in micromechanisms of fracture operating in these structures. At the first stage of the FCK, these critical structures are clusters of dislocation braked near various barriers. In this case, the crack propagates through the low-energy-type mechanisms of brittle fracture with the formation of cleavages of various scale. At the second and third stages of the FCK, a critical two-level fragmented structure (two-level nanostructured state) is formed near the crack front. Brittle microlaminations along the boundaries of large-scale fragments of this structure oriented in the direction of maximum principal deformation play a key role in the high-energy-type mechanism of stable crack growth at the second stage of the FCK and form fatigue striations on the fracture surface. At the third stage of the FCK the mechanism of stable crack growth is added with the mechanism of origination and development of fracture at the boundaries of small-scale fragments of the critical fragmented structure with the formation of micropores which results in the formation microdimples in the corresponding areas of the fracture surface. The universal nature of the FCK staging and features of manifestation are illustrated by fractographic study of the fatigue crack propagation in highly stressed parts of aero-engines under various cyclic loading conditions, i.e., under self-induced and random vibration of compressor blades, repeated-static loading of compressor

disks in the course of a cyclic test under vacuum conditions and during operation in the presence of crystallographic texture.

Keywords: fatigue crack; critical deformation structure; fracture mechanism; fractorelief.

Введение

В процессе развития усталостных трещин в металлических материалах происходят поэтапные изменения их кинетики (механизма и скорости роста), а также рельефа поверхности разрушения (фрактурельефа). Понимание природы этой стадийности представляет значительный теоретический интерес (вследствие универсальности ее закономерностей) и необходимо для решения задач фрактодиагностики (диагностики разрушения) и прогнозирования кинетики усталостных трещин (КУТ).

По-видимому, первые представления о стадийности КУТ и фрактурельефа были сформулированы в статье [1]. Анализируя развитие усталостных трещин в алюминиевых сплавах, автор выделил две стадии роста трещин: на первой стадии (Stage I) трещина распространяется вдоль плоскости скольжения (slip plane crack) примерно под углом 45° к боковой поверхности образца (в плоскости действия максимальных касательных напряжений), на второй стадии (Stage II) траектория трещины разворачивается по нормали к направлению максимальных растягивающих напряжений, при этом на начальном этапе действует механизм скола (cleavage crack), который затем сменяется механизмом, приводящим к образованию вязких бороздок (ductile striations). Таким образом, в качестве первой стадии КУТ автор [1] рассматривал начальный этап развития трещины у поверхности детали вдоль полосы скольжения, а под второй стадией понимал все последующие этапы КУТ. Эта схема стадийности получила широкое распространение и приводится с некоторыми дополнениями и изменениями во многих работах (см., например, [2 – 8]).

Последующие исследования стадийности КУТ проводили в основном в целях детализации закономерностей развития трещины за пределами начального этапа (т.е. на второй стадии по классификации [1]) с учетом зависимости скорости роста трещины усталости (СРТУ) V от размаха коэффициента интенсивности напряжений (КИН) ΔK . Установлено, что кинетическая диаграмма $V - \Delta K$ состоит из трех участков, каждому из которых отвечают характерные особенности КУТ и фрактурельефа. Второй участок хорошо описывается линейной зависимостью V от ΔK в двойных логарифмических координатах (т.е. степенной зависимостью $V = C\Delta K^m$) [9]. Ему соот-

ветствуют бороздчатый фрактурельеф, при этом исходная микроструктура материала и асимметрии цикла нагружения оказывают слабое влияние на СРТУ. Классификация стадий КУТ в соответствии с тремя участками кинетической диаграммы $V - \Delta K$ более содержательна, поскольку каждая стадия характеризуется набором отличительных признаков, схожих для разных металлических материалов.

В настоящее время отсутствуют установленные представления о природе стадийности КУТ. По этому вопросу существует множество противоречивых мнений. В ряде работ переход от первой ко второй стадии КУТ и появление усталостных бороздок связывают с тем, что размер пластической зоны в вершине трещины, пропорциональный согласно моделям механики разрушения величине $(\Delta K/\sigma_r)^2$, где σ_r — предел текучести материала, начинает превышать размер зерна поликристаллического материала. Такое объяснение исключает возможность образования усталостных бороздок в монокристаллах, что противоречит фактам (например, исследования деформационной структуры под усталостными бороздками авторы [6] проводили на монокристалле меди). Переход от второй к третьей стадии КУТ объясняют сменой типа напряженного состояния — от плоскодеформированного к плосконапряженному. Однако указанный переход происходит и во внутренней области массивных деталей, где реализуется только плоскодеформированное состояние.

Рассматриваемая в данной работе схема стадийности кинетики трещин мало- и многоциклового усталости (МЦУ и МнЦУ) основана на представлении о локализации пластической деформации в вершине усталостной трещины в виде критических (предшествующих разрушению) деформационных структур и развитию в них разрушения по различным микромеханизмам [10]. Происходящие при этом процессы реконструированы с использованием электронно-микроскопических фрактографических исследований [10 – 12], экспериментальных данных о структурном состоянии металлических материалов у фронта усталостной трещины [6, 13, 14] и при интенсивной пластической деформации (см., например, [15, 16]), а также известных представлений о предельных деформациях и разрушении металлов [17].

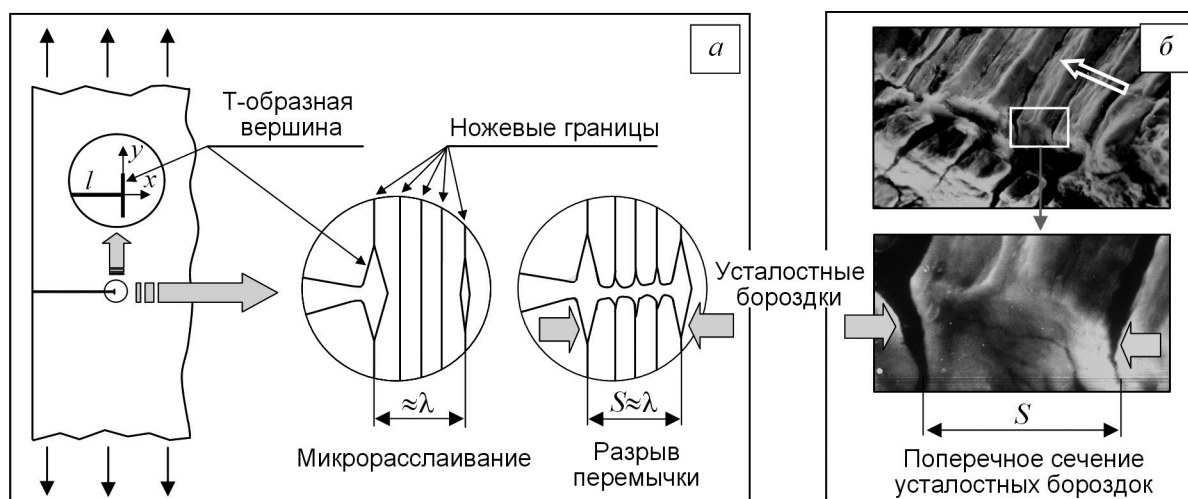


Рис. 1. Микромеханизм устойчивого роста усталостных трещин и образования усталостных бороздок [12]: *a* — схема подрастания трещины с Т-образной вершиной в каждом цикле нагружения; *b* — бороздчатый фрактурельеф, расколотившийся поперек бороздок (контурная стрелка на поверхности разрушения — направление роста трещины)

Fig. 1. Micromechanism of stable growth of fatigue cracks and formation of fatigue striations [12]: *a* — scheme of crack increment with T-shaped tip in each loading cycle, *b* — cleavage across fatigue striations (contour arrow on the fracture surface — direction of the crack growth)

Закономерности стадийности КУТ и фрактурельефа при мало- и многоциклового усталости

В соответствии с предложенной моделью универсальная и отчетливо выраженная стадийность кинетики трещин МЦУ и МнЦУ является следствием локализации пластической деформации у фронта усталостных трещин в виде определенных структур и отражает универсальный характер структурных изменений в металлических материалах с увеличением деформации. При этом разрушение, завершающее этап деформирования, обусловлено предшествующими ему критическими деформационными структурами [17].

На первой стадии КУТ, соответствующей первому участку диаграммы $V - \Delta K$, в результате дислокационного скольжения, локализованного в определенных кристаллографических плоскостях, образуются критические дислокационные структуры — заторможенные дислокационные скопления, создающие острые концентраторы напряжений. Это приводит к распространению усталостной трещины по низкоэнергетическим механизмам хрупкого разрушения (МХР) [18, 19] с образованием фрактурельефа в виде сколов различных масштабов.

На второй и третьей стадиях КУТ, отвечающих второму и третьему участкам кинетической диаграммы $V - \Delta K$, у фронта трещины в условиях интенсивной многократной высокоградиентной пластической деформации (увеличивающих ресурс пластичности и способствующих фрагментации и созданию нанокристаллических струк-

турных состояний) формируется критическая двухуровневая фрагментированная структура [17] (двухуровневое наноструктурное состояние [16]).

В отличие от кристаллографически детерминированной первой стадии КУТ на второй стадии ориентация трещины определяется главными направлениями локального напряженного состояния у ее фронта. При этом устойчивая связь между V и ΔK обусловлена двумя инвариантами — физическим (универсальным механизмом периодического расслаивания-разрыва (МППР), действующим в различных металлических материалах и обеспечивающим устойчивый рост усталостных трещин) и математическим (асимптотическими соотношениями, описывающими напряженное состояние у фронта трещин разной конфигурации с Т-образным микрорасслоением в вершине) [12].

Ключевую роль в МППР играют крупномасштабные фрагменты критической фрагментированной структуры («ножевые границы» [17]), ориентированные вдоль направления максимальной главной деформации у фронта трещины. Эти границы являются источниками внутренних напряжений, что приводит в каждом цикле нагружения к хрупкому поперечному микрорасслаиванию вдоль них (вблизи местоположения λ максимума растягивающих напряжений от внешней нагрузки σ_x^{ext}) и разрыву перемычки между микрорасслоением и фронтом трещины с Т-образной вершиной, сформировавшейся в предыдущем цикле (рис. 1, *a*) [11, 12]. В результате в каждом цикле нагружения происходит подрастание трещины на величину $\approx \lambda$, формирование но-

вой Т-образной вершины и образование новых усталостных бороздок (следов Т-образной вершины на поверхности разрушения, часто интерпретируемых как вторичные трещины), отделенных от предыдущих разрушенной перемычкой, ширина которой (шаг бороздок) $S \approx \lambda$ связана с размахом КИН. Поперечные микрорасслоения-стоперы задерживают развитие трещины, обеспечивая высокую энергоемкость МПРР, что вызывает перелом кинетической диаграммы $V - \Delta K$ на границе между первым и вторым участками. Однако в отличие от аналогичного механизма Гордона – Кука [20] трещина при действии МПРР не может окончательно «увязнуть» в поперечных расслоениях, поскольку фрагментация локализована у фронта трещины и не проникает далеко вглубь материала [6].

Следы действия МПРР (поперечные микрорасслоения и разорванные перемычки между ними) хорошо видны на естественных поперечных срезах (сколах) бороздчатого фрактурельефа, образующихся при вскрытии хрупких микротрещин на его поверхности и расположенных вдоль направления роста трещины (рис. 1, б).

Переход к третьей стадии КУТ связан с началом действия наряду с МПРР механизма зарождения и развития разрушения на границах мелкошабных фрагментов критической фрагментированной структуры с образованием микропор. На соответствующих участках фронта распространение трещины происходит по механизму роста и объединения микропор (МРОМ), формирующему фрактурельеф в виде микроямок. С увеличением ΔK вклад МРОМ в кинетику трещины увеличивается и доля фрактурельефа с микроямками возрастает.

Схема кинетической диаграммы $V - \Delta K$ с указанием механизмов разрушения, действующих на каждой стадии КУТ (1, 2 и 3), приведена на рис. 2 (ΔK_{1-2} и ΔK_{2-3} , V_{1-2} и V_{2-3} — значения размаха КИН и СРТУ, соответствующие переходу от первой ко второй и от второй к третьей стадии). Наличие и продолжительность стадий КУТ зависят от ряда факторов, в частности, от уровня и характера циклического нагружения, а также от конфигурации детали, в которой распространяется трещина.

Таким образом, локальное разрушение завершает эволюцию деформационных структур в области, расположенной перед фронтом приближающейся усталостной трещины, причем «встреча» с фронтом трещины происходит на заключительном (критическом) этапе этой эволюции, имеющем универсальный характер для каждой стадии КУТ. При $\Delta K < \Delta K_{1-2}$ разрушение обуславливают критические дислокационные структуры, при $\Delta K > \Delta K_{1-2}$ — критическая двухуровневая фрагментированная структура (нанострук-

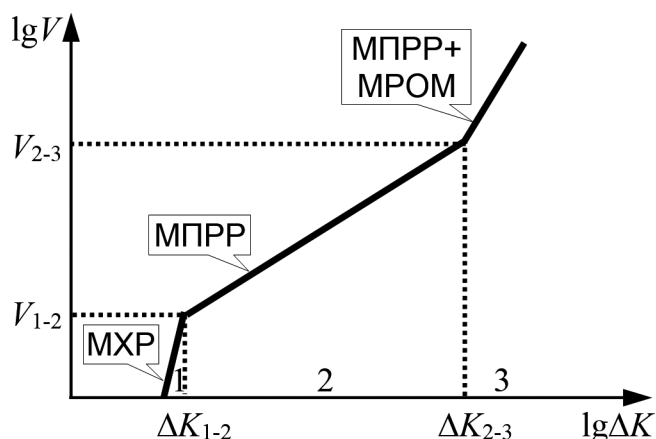


Рис. 2. Схематическая диаграмма КУТ

Fig. 2. Schematic FCK diagram

тура): до $\Delta K < \Delta K_{2-3}$ — крупномасштабные фрагменты этой структуры, а при $\Delta K > \Delta K_{2-3}$ — также и мелкомасштабные фрагменты. Эти закономерности реализуются во многих металлических материалах при циклическом нагружении различного типа. На рис. 3 и 4 показан характерный для каждой стадии КУТ фрактурельеф при развитии трещин МЦУ и МнЦУ в высоконапряженных деталях (из жаропрочных титановых и никелевых сплавов) авиационных газотурбинных двигателей. Трещины МЦУ развивались при повторно-статическом нагружении дисков компрессора и турбины в процессе полетных или испытательных циклов, а трещины МнЦУ — при колебаниях лопаток и дисков.

Механизмы КУТ аналогичны соответствующим механизмам разрушения при квазистатическом однократном нагружении [21]. При этом МПРР является аналогом механизма разрушения расслоением в результате объединения множества хрупких микротрещин, которые образуются вдоль большеугловых границ критической фрагментированной структуры, ориентированных параллельно оси растяжения [17]. Морфологическое отличие регулярных усталостных бороздок от фрактурельефа расслоений при однократном нагружении объясняется тем, что при действии МПРР хрупкое поперечное микрорасслаивание перед фронтом усталостной трещины происходит в каждом цикле нагружения на определенном расстоянии от фронта.

На основе вышеизложенного можно сформулировать следующее правило: фрактурельеф сохраняет элементы симметрии, общие для критической деформационной структуры и действующего в ней механизма разрушения (принцип симметрии фрактурельефа). На первой стадии КУТ формируются сколы вследствие отрыва кристаллографических плоскостей, в которых локализуются дислокационные скопления критиче-

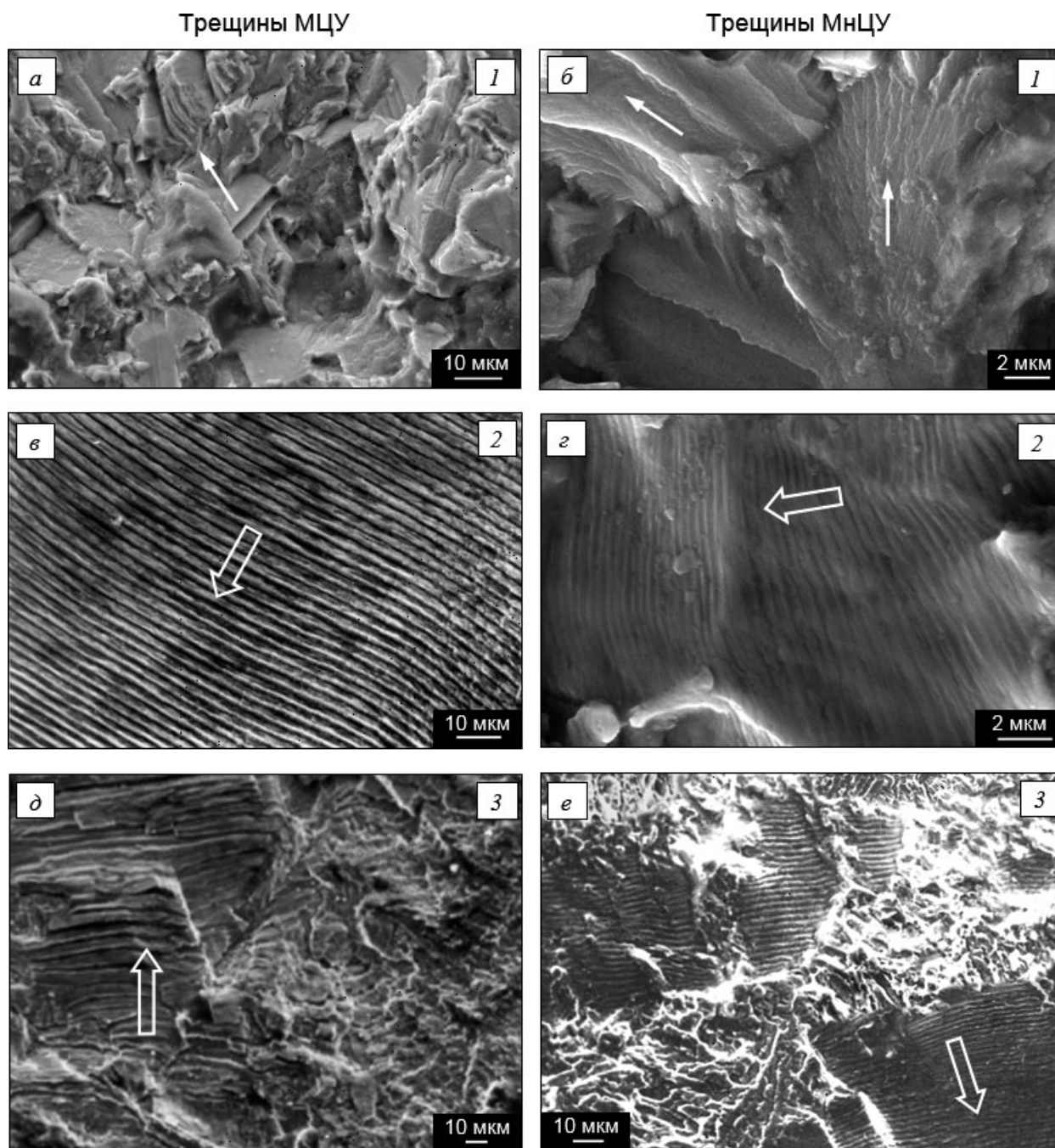


Рис. 3. Характерный факторельеф на разных стадиях КУТ при развитии трещин МЦУ и МнЦУ в жаропрочных титановых сплавах (см. рис. 2) (стрелки — локальные направления роста трещины): *a, б* — сколы на первой стадии КУТ; *в, г* — усталостные бороздки на второй стадии КУТ; *д, е* — бороздки + микроямки на третьей стадии КУТ

Fig. 3. Characteristic fractorelief at different FCK stages during growth of LCF and HCF cracks in heat-resistant titanium alloys (see Fig. 2) (arrows — local directions of the crack growth): *a, б* — cleavages at the first FCK stage; *в, г* — fatigue striations at the second FCK stage; *д, е* — striations + microdimples at the third FCK stage

ской дислокационной структуры. На второй стадии КУТ бороздчатый факторельеф отражает трансляционную симметрию, присущую границам крупномасштабных фрагментов критической фрагментированной структуры и микрораслаиваниям вдоль этих границ в каждом цикле нагружения. Симметрия микроямки на третьей стадии КУТ обусловлена особенностями зарождения и развития разрушения на границах мелко-

масштабных фрагментов той же структуры с образованием микропор.

Универсальность механизмов КУТ и факторельефа упрощает решение задач фактодиагностики и прогнозирования развития усталостных трещин, поскольку позволяет использовать единые диагностические признаки и кинетическое уравнение устойчивого роста для трещин МЦУ и МнЦУ [12, 22]. В то же время такая универсаль-

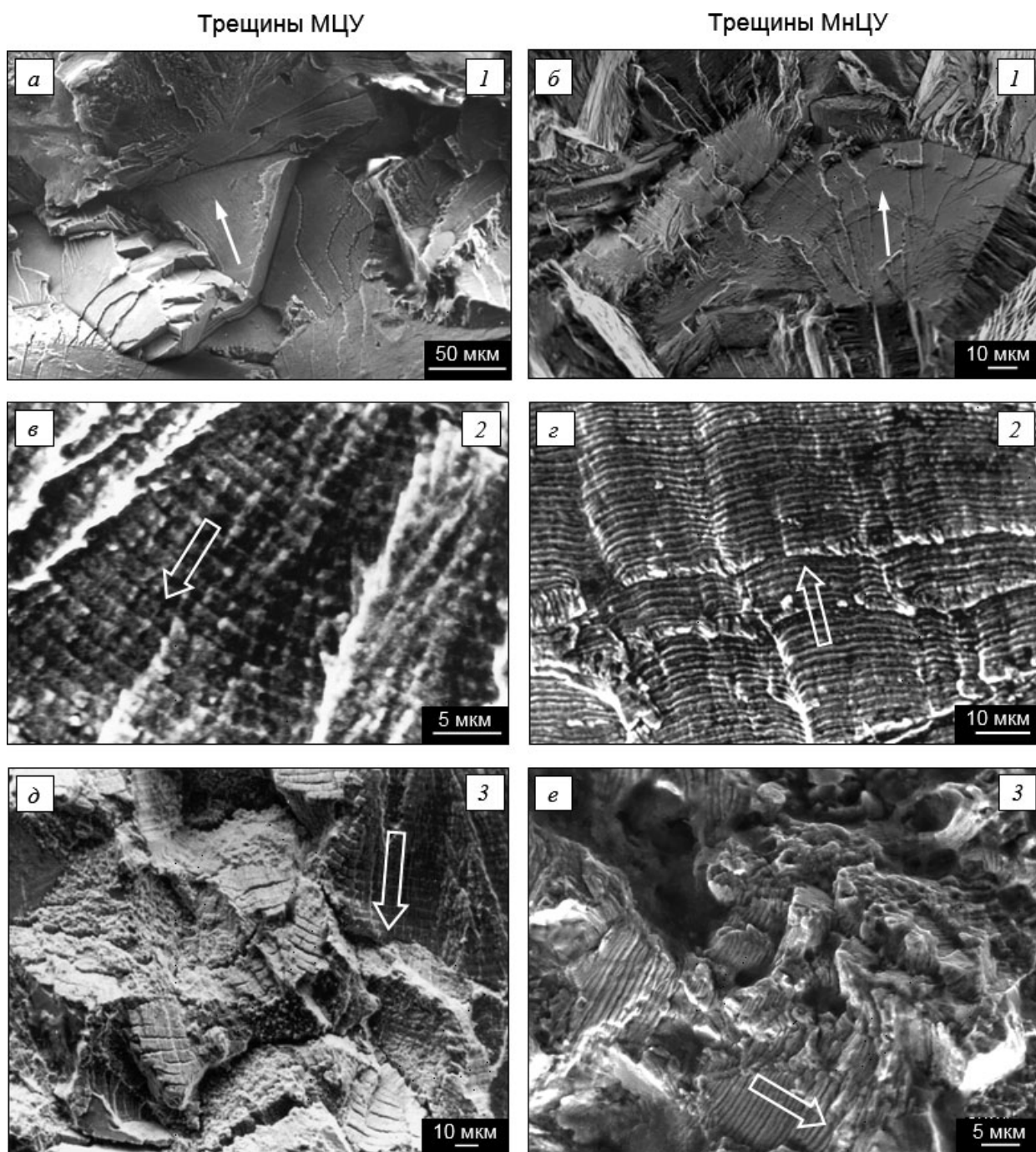


Рис. 4. Характерный факторельеф на разных стадиях КУТ при развитии трещин МЦУ и МнЦУ в жаропрочных никелевых сплавах (см. рис. 2) (стрелки — локальные направления роста трещины): *a, б* — сколы на первой стадии КУТ; *в, з* — усталостные бороздки на второй стадии КУТ; *д, е* — бороздки + микроямки на третьей стадии КУТ

Fig. 4. Characteristic fractorelief at different stages during growth of LCF and HCF cracks in heat-resistant nickel alloys (see Fig. 2) (arrows — local directions of crack growth): *a, б* — cleavages at the first FCK stage; *в, з* — fatigue striations at the second FCK stage; *д, е* — striations + microdimples at the third FCK stage

ность может затруднять определение причины усталостного разрушения. Для успешного решения указанных задач целесообразно применять комплексный подход, включающий наряду с фрактографическими исследованиями математическое моделирование напряженно-деформированного состояния детали и анализ условий ее циклического нагружения [23 – 27].

Проявление стадийности КУТ и факторельефа в деталях авиадвигателей

Стадийность КУТ и факторельефа проиллюстрируем результатами фрактографического анализа развития усталостных трещин в высоконапряженных деталях компрессоров авиадвигателей — в лопатках и дисках из жаропрочных

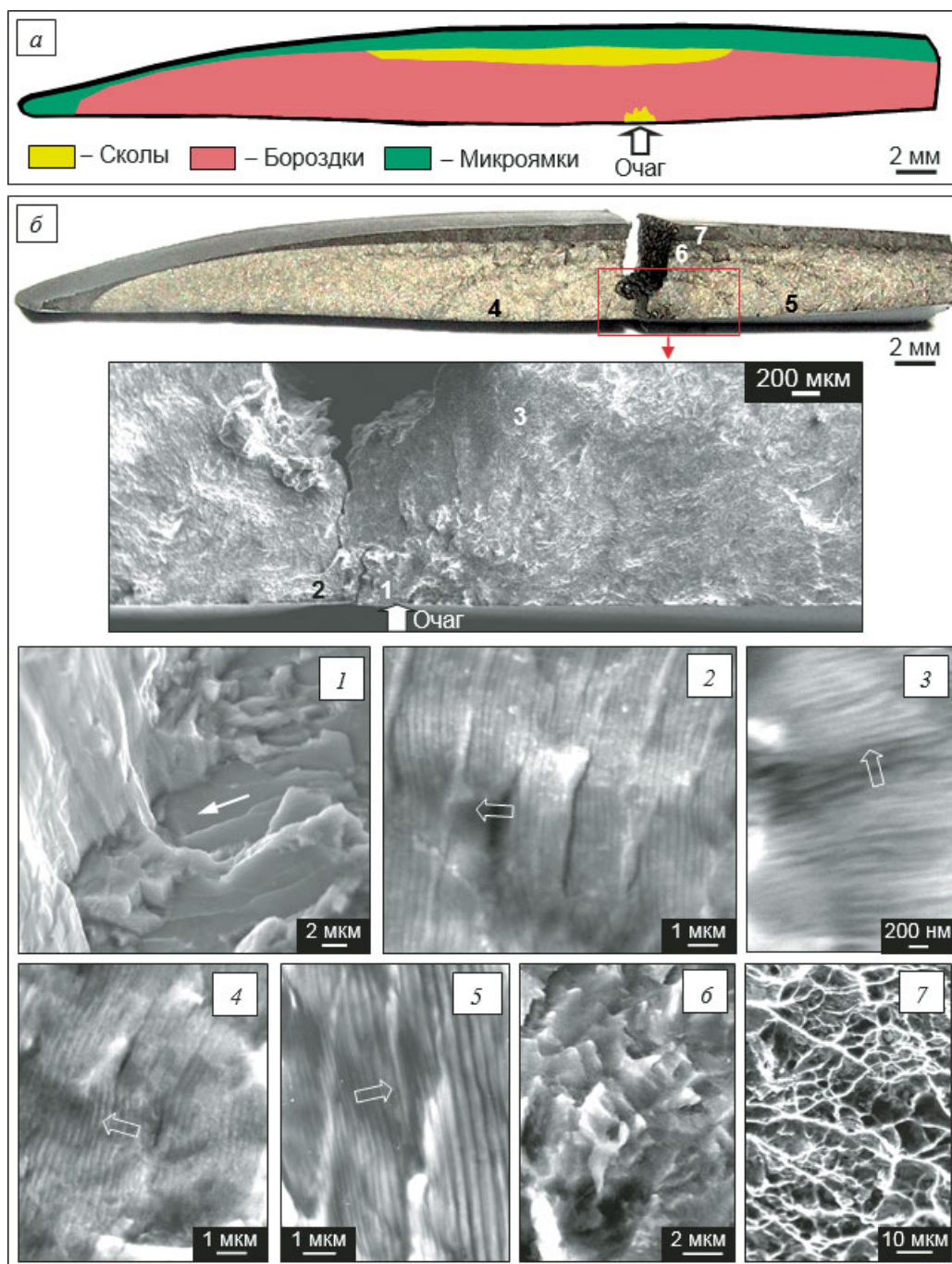


Рис. 5. Фрактографическая карта (а) и фракторельеф (б) различных участков излома по трещине МнЦУ при автоколебаниях рабочей лопатки компрессора авиадвигателя (стрелки — локальные направления роста трещины): участки 1 и 6 — микросколы, 2–5 — усталостные бороздки, 7 — микроямки

Fig. 5. Fractographic map (a) and fractorelief (b) of HCF fracture surface under self-induced vibration of aero-engine compressor blade (arrows — local directions of the crack growth): areas 1 and 6 — microcleavages, 2–5 — fatigue striations, 7 — microdimples

титановых сплавов. Для лопаток основным повреждающим фактором является МнЦУ, для дисков — МЦУ.

На рис. 5 показаны результаты анализа излома рабочей лопатки, которая разрушилась в процессе автоколебаний (флаттера) при развитии трещины МнЦУ. Основная часть излома имеет бороздчатый фракторельеф (рис. 5, а), т.е. рас-

пространение трещины происходило преимущественно на второй стадии КУТ под действием МПРР вследствие интенсивных колебаний лопатки, характерных для флаттера. Первой стадии КУТ соответствует развитие трещины в приочаговой области (в центральной части корыта) и в области спинки, где располагаются фасетки микросколов — следы действия МХР (рис. 5, б, 1

и б). Сразу за областью микросколов вблизи очага начинаются усталостные бороздки (рис. 5, б, 2 – 5). Максимальные значения шага бороздок S достигаются в области максимальных вибронапряжений при циклическом изгибе лопатки — у поверхности корыта. Средний шаг бороздок здесь достаточно стабилен ($S \approx 0,2 - 0,3$ мкм), при этом на отдельных участках наблюдаются значительные локальные изменения величины S , отражающие изменение амплитуды автоколебаний в процессе развития трещины (рис. 5, б, 5). Шаг бороздок при распространении трещины в глубину (перпендикулярно поверхности корыта) меньше: до глубины около 3 мм он составляет 0,1 – 0,15 мкм (рис. 5, б, 3), а затем появляются микросколы, свидетельствующие о переходе к первой стадии КУТ (рис. 5, б, 6). Это происходит вследствие резкого снижения напряжений при удалении от поверхности корыта в условиях циклического изгиба. В результате различные участки фронта трещины оказываются на разных стадиях КУТ (участки у поверхности корыта — на второй стадии, а наиболее удаленные от этой поверхности участки — на первой), что приводит к существенному изменению формы фронта трещины в процессе ее развития — уменьшению отношения «глубина/длина» трещины. Последнее хорошо видно на рис. 5, б по характеризующим фронт трещины усталостным макролиниям на фоне бороздчатого фрактурельефа и на границе между бороздками и микроямками, которая визуализирует фронт трещины перед обрывом лопатки. Таким образом, при развитии трещины вдоль поверхности корыта происходит смена механизма разрушения (МХР → МПРР) и изменяется тип фрактурельефа (микросколы → бороздки). В процессе распространения этой трещины в глубину возникают следующие изменения: МХР → МПРР → МХР и, соответственно, микросколы → бороздки → микросколы. При обрыве лопатки образуется ямочный микрорельеф, характерный для разрушения при однократном нагружении (рис. 5, б, 7).

В процессе интенсивных случайных колебаний лопаток с трещиной МЦУ быстрые изменения ΔK в окрестности границы между второй и третьей стадиями КУТ приводят к скачкообразной кинетике трещины, вызванной резкими сменами механизма разрушения [28]. В результате на поверхности разрушения формируются усталостные макрополосы с различным фрактурельефом (рис. 6). В светлых полосах располагаются усталостные бороздки, в темных полосах — микроямки, т.е. полосы формируются в результате смены механизмов МПРР → МРОМ и МРОМ → МПРР. Скачкообразный характер этих изменений, приводящий к четкой визуализации границ между бороздками и микроямками, обусловлен,

по-видимому, попаданием фронта трещины при снижении ΔK в зону остаточных сжимающих напряжений (МРОМ → МПРР и падение СРТУ) и последующим выходом из нее при возрастании ΔK (МПРР → МРОМ и скачок СРТУ) (рис. 6, в).

Зарождение и развитие трещины МЦУ в диске (рис. 7, а) произошло в процессе циклических испытаний ротора компрессора на стенде при простых циклах нагружения ($n_{\min} - n_{\max} - n_{\min}$, где n_{\min} и n_{\max} — минимальная и максимальная частота вращения ротора) в условиях вакуума (до 10 Па). Очаги разрушения располагались на поверхности центрального отверстия диска. До глубины трещины около 60 мкм реализована первая стадия КУТ под действием МХР с формированием микросколов (рис. 7, б). Затем появились усталостные бороздки, т.е. произошел переход ко второй стадии КУТ под действием МПРР. Шаг бороздок в начале этой стадии (при глубине трещины до 100 мкм) составил около 0,03 мкм (рис. 7, в). Усталостные бороздки — превалирующий фрактурельеф до глубины трещины около 3 мм, при этом их шаг возрастал от 0,03 до 2,5 мкм, т.е. на два порядка (рис. 7, в, з, д). Таким образом, смена механизма разрушения МХР → МПРР происходила и при развитии трещины МЦУ в условиях вакуума, причем МПРР действовал в широком диапазоне изменения СРТУ.

Особенности кинетики трещин МЦУ в жаропрочных титановых сплавах

Основу жаропрочных титановых $\alpha + \beta$ - и псевдо- α -сплавов составляет α -фаза, гексагональная кристаллическая решетка которой менее симметрична, чем кубические решетки никеля и железа. Это приводит к анизотропии механических свойств и повышенной склонности к образованию кристаллографических текстур деформации. Кинетика трещин МЦУ в текстурированных зонах при невысоких температурах и выдержке под нагрузкой в цикле нагружения (такие условия реализуются, в частности, в процессе эксплуатации дисков вентилятора авиадвигателей) имеет следующие особенности: при размахе КИН, соответствующем второй стадии КУТ ($\Delta K > \Delta K_{1-2}$), помимо высокоэнергоемкого МПРР, на фронте трещины действует низкоэнергоемкий МХР (рис. 8). Скорость такого частично устойчивого роста трещины МЦУ значительно выше скорости устойчивого роста под действием МПРР при тех же значениях размаха КИН, причем СРТУ возрастает с увеличением вклада МХР в КУТ [29, 30].

Области действия МПРР и МХР, которые проявляются на поверхности разрушения в виде чередующихся участков с усталостными борозд-

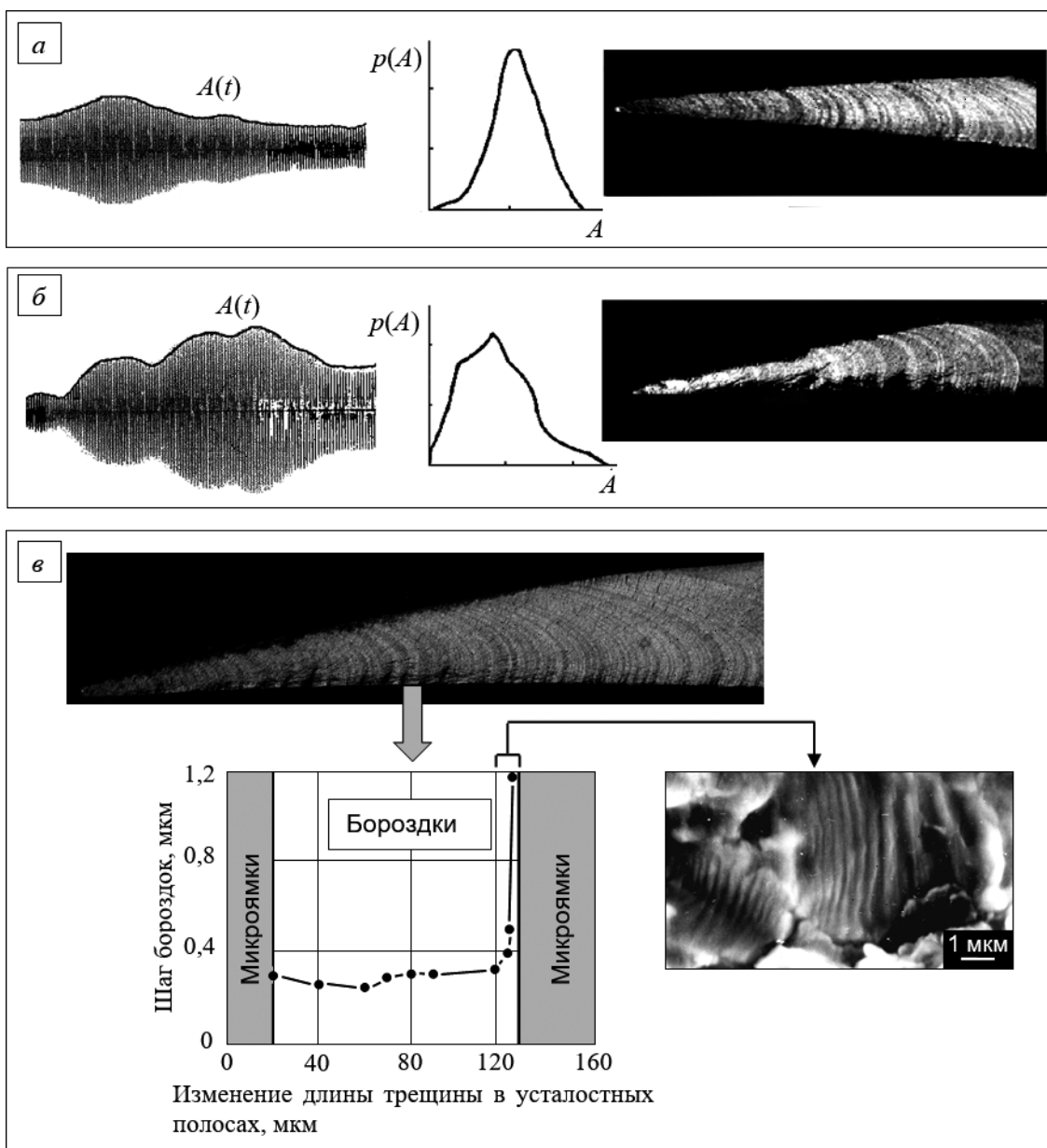


Рис. 6. Осциллограмма, огибающая $A(t)$, плотность распределения вероятностей огибающей $p(A)$ случайных колебаний лопаток компрессора авиадвигателя с коэффициентом вариации огибающей 0,3 (а), 0,4 (б) и соответствующие изломы лопаток, а также связь между фрактурельефом различных масштабов (в)

Fig. 6. Oscillogram, envelope $A(t)$, probability distribution density of envelope $p(A)$ of random vibration of aero-engine compressor blades with envelope variation coefficient 0.3 (a), 0.4 (b) and corresponding fracture surfaces of the blades; correlation between fractorelief of different scales (c)

ками и микросколами (рис. 9, а), обусловлены преимущественной кристаллографической ориентацией текстурированных зон. Эти мезомасштабные зоны (рис. 9, б), размер которых значительно превышает характерный размер α -фазы (микроструктуры) (рис. 9, в), не обнаруживаются при рентгенографических измерениях макротекстуры, но наблюдаются на ориентационных картах α -фазы, полученных методом дифракции отраженных электронов в сечении под изломом [29 – 31].

Заключение

В соответствии с предложенной моделью стадийность кинетики трещин МЦУ и МнЦУ — следствие структурных изменений в процессе пластической деформации у фронта трещин. При этом действующие на фронте усталостных трещин микромеханизмы разрушения обусловлены критическими (предшествующими разрушению) деформационными структурами.

На первой стадии КУТ, соответствующей первому участку диаграммы $V - \Delta K$, такими структурами являются локализованные в опреде-

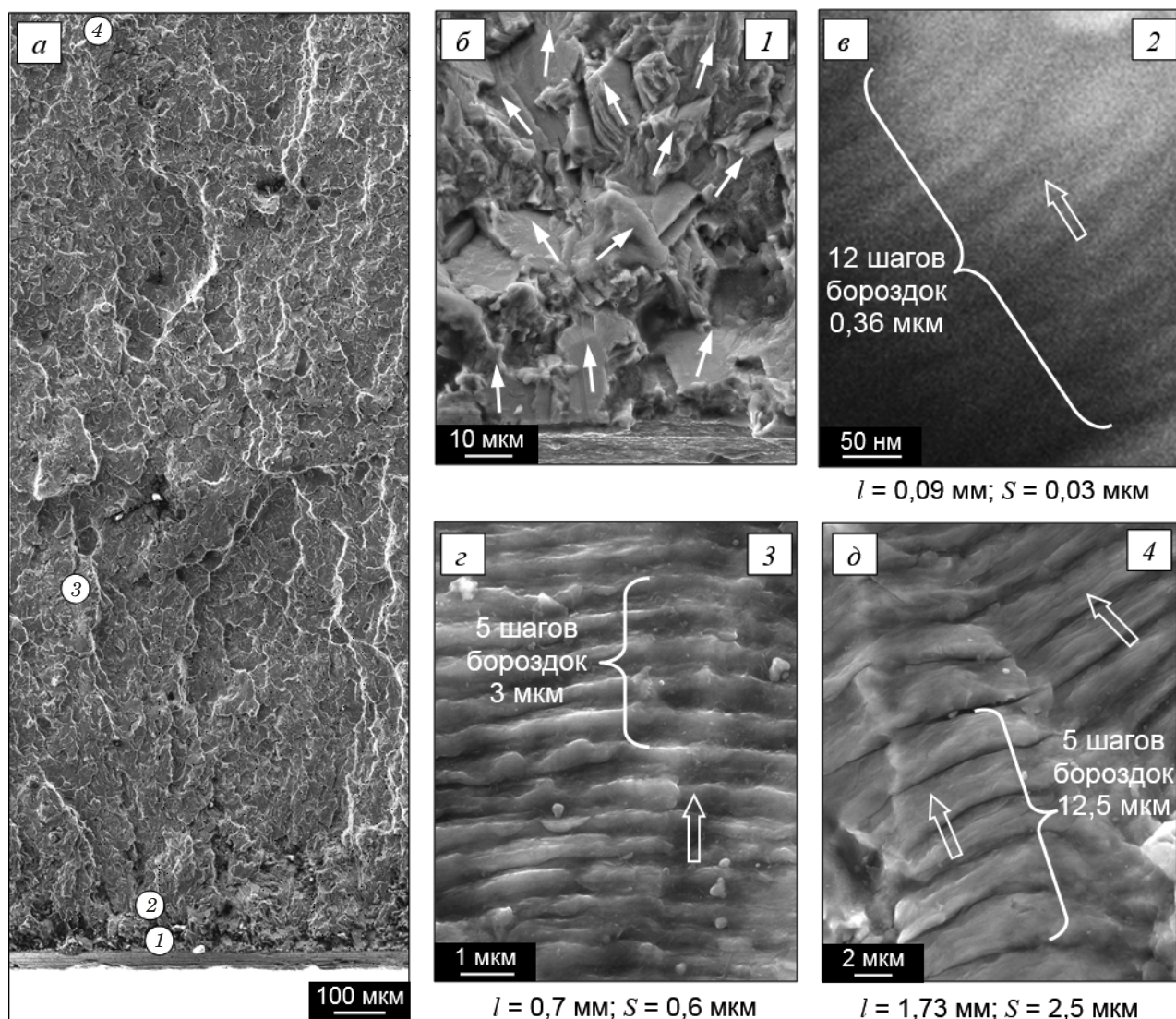


Рис. 7. Фрагмент излома по трещине МЦУ в диске компрессора авиадвигателя (циклические испытания в условиях вакуума) (а), микросколы на участке 1 излома в области очага развития трещины (б), усталостные бороздки с шагом S на участках 2 – 4 (в – д) при различной глубине трещины l (стрелки — локальные направления роста трещины)

Fig. 7. Fragment of LCF fracture surface in aero-engine compressor disc (cyclic test under vacuum conditions) (а), microcleavages in the fracture origin area 1 (б), fatigue striations spacing S in areas 2 – 4 (в – д) at different crack depth l (arrows — local crack growth directions)

ленных кристаллографических плоскостях заторможенные дислокационные скопления, создающие острые концентраторы напряжений. Это приводит к распространению трещины по низкоэнергетичным механизмам хрупкого разрушения с образованием фрактурельефа в виде сколов различных масштабов.

На второй и третьей стадиях КУТ, отвечающих второму и третьему участкам кинетической диаграммы $V - \Delta K$, у фронта трещины формируется критическая двухуровневая фрагментированная структура (двухуровневое наноструктурное состояние). При этом на второй стадии устойчивая связь между V и ΔK обеспечивается двумя инвариантами — физическим (универсальным механизмом периодического расслаива-

ния-разрыва, действующим в различных металлических материалах и обеспечивающим устойчивый рост усталостных трещин) и математическим (асимптотическими соотношениями, описывающими напряженное состояние у фронта трещин разной конфигурации с Т-образным микрорасслоением в вершине). Ключевую роль в МПРР играют крупномасштабные фрагменты критической фрагментированной структуры, ориентированные вдоль направления максимальной главной деформации у фронта трещины. Хрупкое поперечное микрорасслаивание вдоль границ этих фрагментов приводит к формированию у трещины Т-образной вершины (оставляющей следы на поверхности разрушения в виде усталостных бороздок) и образованию

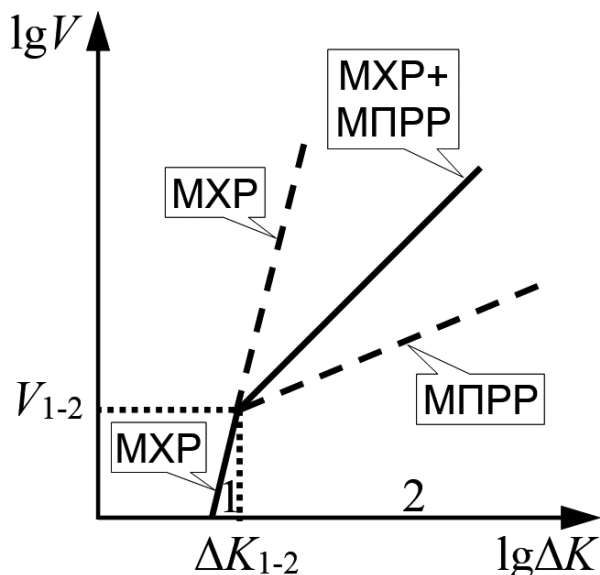


Рис. 8. Схема кинетической диаграммы при частично устойчивом росте трещины МЦУ

Fig. 8. Schematic kinetic diagram for partially stable growth of LCF crack

стопперов в виде поперечных микрорасслоений, которые ограничивают развитие трещины и обеспечивают высокую энергоёмкость МПРР, что приводит к перелому кинетической диаграммы $V - \Delta K$ на границе между первым и вторым участками.

Переход к третьей стадии КУТ связан с началом действия наряду с МПРР механизма зарождения и развития разрушения на границах мелкомасштабных фрагментов критической фрагментированной структуры с образованием микропор. На соответствующих участках фронта распространения трещины происходит по механизму роста и объединения микропор, формирующему фрактурельеф в виде микроямок. С увеличением ΔK вклад МРОМ в кинетику трещины увеличивается и доля фрактурельефа с микроямками возрастает.

Таким образом, фрактурельеф сохраняет элементы симметрии, общие для критической деформационной структуры и действующего в ней механизма разрушения (принцип симметрии фрактурельефа). На первой стадии КУТ формируются сколы вследствие отрыва кристаллографических плоскостей, в которых локализуются дислокационные скопления критической дислокационной структуры. На второй стадии КУТ бороздчатый фрактурельеф отражает трансляционную симметрию, присущую границам крупномасштабных фрагментов критической фрагментированной структуры и микрорасслаиваниям вдоль этих границ в каждом цикле нагружения. Симметрия микроямок на третьей стадии КУТ обусловлена особенностями зарождения и развития

разрушения на границах мелкомасштабных фрагментов той же структуры с образованием микропор.

Механизмы КУТ аналогичны соответствующим механизмам разрушения при квазистатическом однократном нагружении. При этом МПРР является аналогом механизма разрушения расслоением в результате объединения хрупких микротрещин, которые образуются вдоль большеугловых границ критической фрагментированной структуры, ориентированных параллельно оси растяжения.

Универсальный характер стадийности КУТ и особенности ее проявления проиллюстрированы при фрактографическом анализе развития трещин МнЦУ и МЦУ в высоконапряженных деталях компрессоров авиадвигателей — в лопатках и дисках из жаропрочных титановых сплавов при различных условиях циклического нагружения: при автоколебаниях и случайных колебаниях лопаток; при повторно-статическом нагружении дисков в процессе циклических испытаний в условиях вакуума и в процессе эксплуатации при наличии кристаллографической текстуры.

Вследствие высокой интенсивности автоколебаний лопаток основным механизмом развития трещины МнЦУ является МПРР, а основным фрактурельефом — усталостные бороздки, при этом переход от первой ко второй стадии КУТ, сопровождаемый сменами механизма (MXP → МПРР) и фрактурельефа (микросколы → бороздки), происходит вблизи очага развития трещины.

При развитии трещины МнЦУ в лопатках под действием интенсивных случайных колебаний на определенном этапе реализуется скачкообразная кинетика с резкими сменами механизма МПРР → МРОМ и МРОМ → МПРР, которым соответствуют чередующиеся макрополосы с бороздками и микроямками.

В процессе развития трещины МЦУ в дисках в условиях вакуума также происходит смена механизма MXP → МПРР вблизи очага, при этом рост трещины на второй стадии КУТ (под действием МПРР) и усталостные бороздки реализуются в широком диапазоне изменения СРТУ — от 0,03 до 2,5 мкм/цикл.

Кинетика трещин МЦУ в текстурированных зонах дисков из жаропрочных титановых сплавов при невысокой температуре и выдержке под нагрузкой в цикле нагружения имеет следующие особенности: при размахе КИН, соответствующем второй стадии КУТ ($\Delta K > \Delta K_{1-2}$), помимо высокоэнергетического МПРР, на фронте трещины действует низкоэнергетический MXP. Скорость такого частично устойчивого роста трещины МЦУ значительно выше скорости устойчивого роста под действием МПРР при тех же значениях раз-

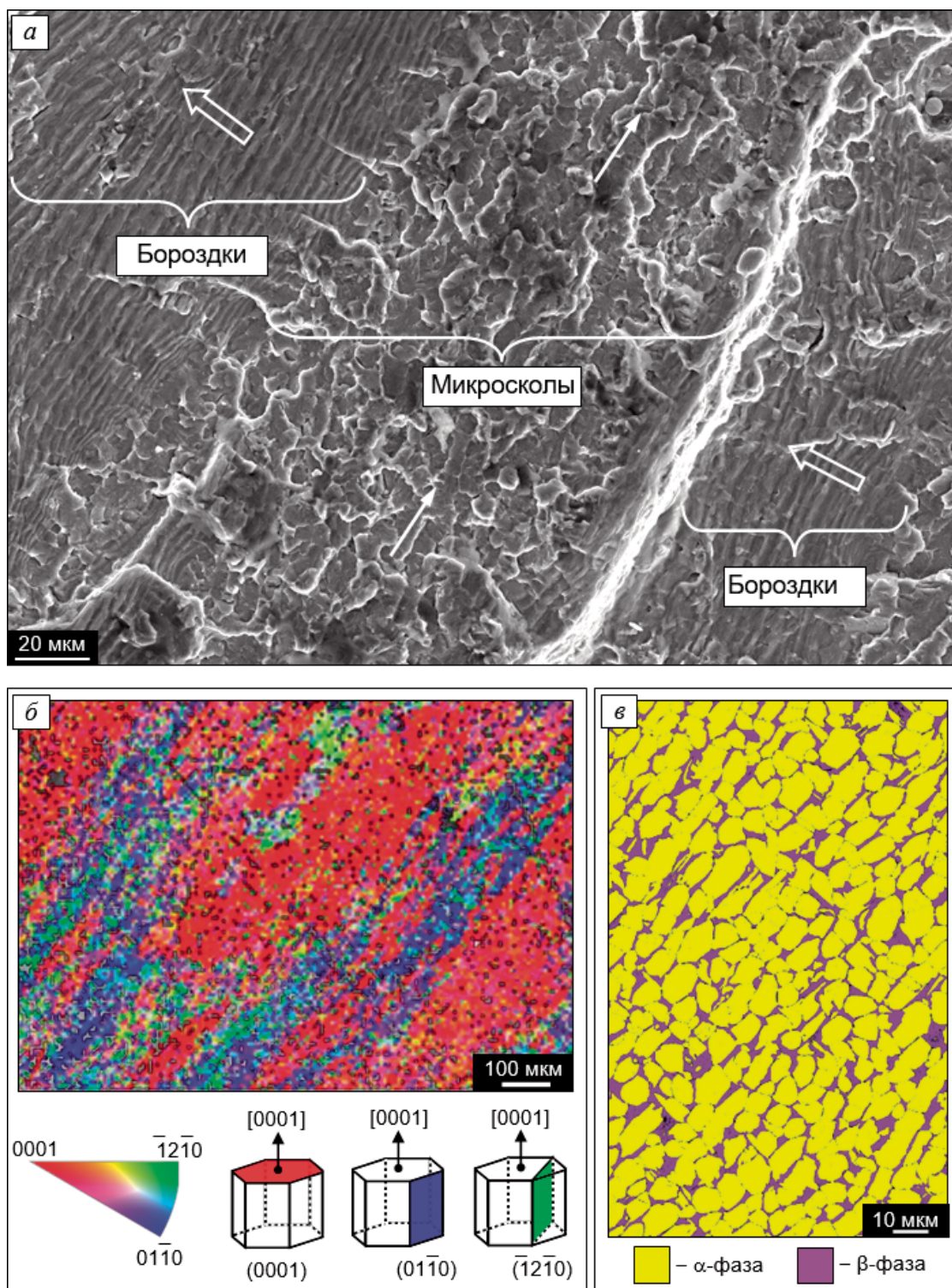


Рис. 9. Фрактурельеф при развитии трещины МЦУ в условиях эксплуатации в текстурированной области диска компрессора авиадвигателя из жаропрочного титанового $\alpha + \beta$ -сплава (стрелки — локальные направления роста трещины) (а), ориентационная карта α -фазы (б) и карта фаз (в) в сечении под изломом

Fig. 9. Fracture relief corresponding to LCF crack growth under operating conditions in the textured area of aero-engine compressor disk made of a heat-resistant titanium $\alpha + \beta$ -alloy (arrows — local directions of the crack growth) (a), orientation map of α -phase (b) and phase map (c) in the section below the fracture surface

маха КИН, причем СРТУ возрастает с увеличением вклада МХР в КУТ. Области действия МПРР и МХР, которые выявляются на поверхности разрушения в виде чередующихся участ-

ков с усталостными бороздками и микросколами, обусловлены преимущественной кристаллографической ориентацией мезомасштабных текстурированных зон.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Forsyth P. J. E.** Fatigue damage and crack growth in aluminium alloys / *Acta Metallurgica*. 1963. Vol. 11. P. 703 – 713.
2. **Красовский А. Я.** Механизмы распространения трещин усталости в металлах / *Проблемы прочности*. 1980. № 10. С. 65 – 72.
3. **Кишкина С. И.** Сопротивление разрушению алюминиевых сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 280 с.
4. **Ботвина Л. Р.** Кинетика разрушения конструкционных материалов. — М.: Наука, 1989. — 230 с.
5. **Романов О. Н., Ярема С. Я., Никифорчин Г. Н., Махутов Н. А., Стадник М. М.** Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов. Т. 4 / *Механика разрушения и прочность материалов: Справочное пособие в 4-х томах* / Под общей ред. В. В. Панасюка. — Киев: Наукова думка, 1990. — 680 с.
6. **Klesnil M., Lukas P.** Fatigue of metallic materials. — Elsevier, 1992. — 270 p.
7. **Miller K. J.** Materials science perspective of metal fatigue resistance / *Mater. Sci. Technol.* 1993. Vol. 9. P. 453 – 462.
8. **Терентьев В. Ф.** Усталостная прочность металлов и сплавов. — М.: Интермет Инжиниринг, 2002. — 288 с.
9. **Paris P., Erdogan F.** A critical analysis of crack propagation laws / *J. Basic Eng. (Trans. ASME)*. 1963. N 12. P. 528 – 534.
10. **Туманов Н. В.** Стадийность кинетики усталостных трещин и механизм периодического расслаивания-разрыва / *Труды I международной конференции «Деформация и разрушение материалов»*. В 2-х томах. Т. 1. — М.: ИМЕТ РАН, 2006. С. 85 – 87.
11. **Tumanov N. V.** Mechanism of stable growth of fatigue cracks / *Advances in mechanical behavior, plasticity and damage (Proc. EUROMAT 2000)*. In 2 volumes. Vol. 2 / Eds. D. Miannay, P. Costa, D. Francois, A. Pineau. — Elsevier, 2000. P. 1065 – 1070.
12. **Туманов Н. В.** Устойчивый рост усталостных трещин: микромеханизм и математическое моделирование / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 11. С. 52 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-52-69
13. **Grosskreutz J. C., Shaw G. G.** Fine subgrain structure adjacent to fatigue cracks / *Acta Metallurg.* 1972. Vol. 20. N 4. P. 523 – 528.
14. **Яковлева Т. Ю.** Локальная пластическая деформация и усталость металлов. — Киев: Наукова думка, 2003. — 236 с.
15. **Валиев Р. З., Александров И. В.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
16. **Тюменцев А. Н., Коротаев А. Д., Диментберг И. А., Пинжин Ю. П., Чернов В. М.** Закономерности пластической деформации в высокопрочных и нанокристаллических металлических материалах. — Новосибирск: Наука, 2018. — 296 с.
17. **Рыбин В. В.** Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.
18. **Новиков И. И., Ермишкин В. А.** Микромеханизмы разрушения металлов. — М.: Наука, 1991. — 368 с.
19. **Штремель М. А.** Разрушение. В 2-х кн. Кн. 2. Разрушение структур. — М.: Изд. Дом МИСиС, 2015. — 976 с.
20. **Cook J., Gordon J. E.** A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / *Proc. Royal Soc. Ser. A*. 1964. Vol. 282. N 1393. P. 508 – 520.
21. **Туманов Н. В.** Механизмы разрушения при однократном и циклическом нагружении / *Тяжелое машиностроение*. 2010. № 4. С. 21 – 25.
22. **Туманов Н. В.** Кинетическое уравнение устойчивого роста трещин малоциклового усталости / *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2014. № 5(47). Ч. 1. С. 20 – 28.
23. **Туманов Н. В., Портер А. М., Лаврентьева М. А., Черкасова С. А., Воробьева Н. А., Лешин Д. П.** Многомасштабная комплексная фрактодиагностика дисков компрессора авиадвигателей / *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2010. № 4(24). С. 98 – 112.
24. **Туманов Н. В., Каримбаев К. Д., Серветник А. Н.** Многоуровневое моделирование напряженного состояния диска турбины с трещинами и расчет коэффициентов интенсивности напряжений / *Современные методы обеспечения прочностной надежности деталей авиационных двигателей* / Под ред. Ю. А. Ножницкого, Б. Ф. Шорра, И. Н. Долгополова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. С. 215 – 223.
25. **Сачин В. М., Туманов Н. В., Лаврентьева М. А., Черкасова С. А.** Комплексная фрактодиагностика флаттера рабочего колеса вентилятора / *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2011. № 3(27). Ч. 2. С. 185 – 194.
26. **Туманов Н. В., Воробьева Н. А., Калашникова А. И., Калинин Д. М., Кожаринов Е. В.** Комплексная фрактодиагностика авиационных конических зубчатых колес / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 2. С. 55 – 63. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-55-63
27. **Туманов Н. В., Воробьева Н. А., Калашникова А. И., Кузьмин Е. П., Лаврентьева М. А., Серветник А. Н.** Расчетное и фрактографическое исследования устойчивого роста трещин малоциклового усталости в диске турбины авиадвигателя при сложных циклах нагружения / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 4. С. 52 – 60. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-52-60
28. **Tumanov N. V.** Fatigue and crack kinetics in aero engine fan blades under random vibration / *Fatigue testing and analysis under variable amplitude loading conditions (ASTM STP 1439)* / Eds. P. C. McKeighan and N. Ranganathan. — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. P. 200 – 211.
29. **Туманов Н. В., Воробьева Н. А., Митина Ю. А., Калашникова А. И.** Влияние текстуры на кинетику трещин малоциклового усталости в дисках авиадвигателей из титановых сплавов / *Труды VI Международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные представления в машиностроении»*. — М.: ИМАШ РАН, 2019. С. 406 – 408.
30. **Туманов Н. В., Воробьева Н. А., Лаврентьева М. А., Митина Ю. Л.** Оценка влияния кристаллографической мезотекстуры на ресурс живучести дисков авиадвигателей из титановых сплавов / *Труды VI Международной научной конференции «Живучесть и конструкционное материаловедение»*. — М.: ИМАШ РАН, 2022. С. 374 – 377.
31. *Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении* / Под ред. А. Шварца, М. Кумара, Б. Адамса, Д. Филда. — М.: Техносфера, 2014. — 544 с.

REFERENCES

1. **Forsyth P. J. E.** Fatigue damage and crack growth in aluminium alloys / *Acta Metallurgica*. 1963. Vol. 11. P. 703 – 713.
2. **Krasovskii A. Ya.** Mechanisms of fatigue crack growth in metals / *Probl. Prochn.* 1980. N 10. P. 65 – 72 [in Russian].
3. **Kishkina S. I.** Fracture resistance of aluminium alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 280 p. [in Russian].
4. **Botvina L. R.** Fracture kinetics of structural materials. — Moscow: Nauka, 1989. — 230 p. [in Russian].
5. **Romanov O. N., Yarema S. Ya., Nikivorchin G. N., Makhutov N. A., Stadnik M. M.** Fatigue and cyclic crack resistance of structural materials. Vol. 4 / *Fracture mechanics and strength of materials: Handbook in 4 volumes* / Ed. V. V. Panasyuk. — Kiev: Naukova dumka, 1990. — 680 p. [in Russian].
6. **Klesnil M., Lukas P.** Fatigue of metallic materials. — Elsevier, 1992. — 270 p.
7. **Miller K. J.** Materials science perspective of metal fatigue resistance / *Mater. Sci. Technol.* 1993. Vol. 9. P. 453 – 462.
8. **Terent'ev V. F.** Fatigue strength of metals and alloys. — Moscow: Intermet Inzhiniring, 2002. — 288 p. [in Russian].
9. **Paris P., Erdogan F.** A critical analysis of crack propagation laws / *J. Basic Eng. (Trans. ASME)*. 1963. N 12. P. 528 – 534.
10. **Tumanov N. V.** Staging of fatigue crack kinetics and mechanism of periodic splitting-rupture / *Proc. I International conference "Deformation and fracture of materials"*. In 2 volumes. Vol. 1. — Moscow: IMET RAN, 2006. P. 85 – 87 [in Russian].

11. **Tumanov N. V.** Mechanism of stable growth of fatigue cracks / Advances in mechanical behavior, plasticity and damage (Proc. EUROMAT 2000). In 2 volumes. Vol. 2 / Eds. D. Miannay, P. Costa, D. François, A. Pineau. — Elsevier, 2000. P. 1065 – 1070.
12. **Tumanov N. V.** Steady fatigue crack growth: micromechanism and mathematical modeling / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 11. P. 52 – 69 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-52-69
13. **Grosskreutz J. C., Shaw G. G.** Fine subgrain structure adjacent to fatigue cracks / *Acta Metallurg.* 1972. Vol. 20. N 4. P. 523 – 528.
14. **Yakovleva T. Yu.** Local plastic deformation and fatigue of metals. — Kiev: Naukova dumka, 2003. — 236 p. [in Russian].
15. **Valiev R. Z., Aleksandrov I. V.** Nanostructured materials obtained by intensive plastic deformation. — Moscow: Logos, 2000. — 272 p. [in Russian].
16. **Tyumentsev A. N., Korotaev A. D., Dimentberg I. A., Pinzhin Yu. P., Chernov V. M.** Patterns of plastic deformation in high-strength and nanocrystalline metal materials. — Novosibirsk: Nauka, 2018. — 296 p. [in Russian].
17. **Rybin V. V.** Large plastic deformation and fracture of metals. — Moscow: Metallurgia, 1986. — 224 p. [in Russian].
18. **Novikov I. I., Ermishkin V. A.** Micromechanisms of metal fracture. — Moscow: Nauka, 1991. — 368 p. [in Russian].
19. **Shtremel M. A.** Fracture. In 2 volumes. Vol. 2. Fracture of structures. — Moscow: Izd. Dom MISiS, 2015. — 976 p. [in Russian].
20. **Cook J., Gordon J. E.** A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems / *Proc. Royal Soc. Ser. A.* 1964. Vol. 282. N 1393. P. 508 – 520.
21. **Tumanov N. V.** Failure mechanisms under static and cyclic loading / *Tyazh. Mashinostr.* 2010. N 4. P. 21 – 25 [in Russian].
22. **Tumanov N. V.** Kinetic equation of stable growth for low cycle fatigue cracks / *Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ.* 2014. N 5(47). Part 1. P. 20 – 28 [in Russian].
23. **Tumanov N. V., Porter A. M., Lavrent'eva M. A., Cherka-sova S. A., Voroby'eva N. A., Leshin D. P.** Multi-scale complex fractodiagnostics of aero engine compressor disks / *Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ.* 2010. N 4(24). P. 98 – 112 [in Russian].
24. **Tumanov N. V., Karimbaev K. D., Servetnik A. N.** Multi-level modeling of the stress state of a turbine disk with cracks and calculation of stress intensity factors / Modern methods for ensuring strength reliability of aero engine parts / Eds. Yu. A. Nozhnitskii, B. F. Shorr, I. N. Dolgoplov. — Moscow: TORUS PRESS, 2010. P. 215 – 223 [in Russian].
25. **Sachin V. M., Tumanov N. V., Lavrent'eva M. A., Cherka-sova S. A.** Complex fractodiagnostics of flutter of aero engine fan blades / *Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ.* 2011. N 3(27). Part 2. P. 185 – 194 [in Russian].
26. **Tumanov N. V., Vorob'eva N. A., Kalashnikova A. I., Kalinin D. M., Kozharinov E. V.** Complex fractodiagnostics of aviation bevel gears / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 2. P. 55 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-55-63
27. **Tumanov N. V., Vorob'eva N. A., Kalashnikova A. I., Kuzmin E. P., Lavrent'eva M. A., Servetnik A. N.** Computational and fractographic study of stable growth of low-cycle fatigue cracks in the disk of aero engine turbine under complex loading cycles / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 4. P. 52 – 60 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-52-60
28. **Tumanov N. V.** Fatigue and crack kinetics in aero engine fan blades under random vibration / Fatigue testing and analysis under variable amplitude loading conditions (ASTM STP 1439) / Eds. P. C. McKeighan and N. Ranganathan. — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. P. 200 – 211.
29. **Tumanov N. V., Vorob'eva N. A., Mitina Yu. L., Kalashnikova A. I.** Effect of texture on low cycle fatigue crack kinetics in aero engine disks made from Ti-alloys / Proc. VI International Conference “Fundamental researches and innovative technologies in mechanical engineering”. — Moscow: IMASH RAN, 2019. P. 406 – 408 [in Russian].
30. **Tumanov N. V., Vorob'eva N. A., Lavrent'eva M. A., Mitina Yu. L.** Estimation of crystallographic mesotexture effect on survivability of aero engine disks made from Ti-alloys / Proc. VI International Conference “Survivability and structural materials science”. — Moscow: IMASH RAN, 2022. P. 374 – 377 [in Russian].
31. **Electron backscatter diffraction in materials science** / Eds. A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, D. P. Field. — Springer, 2009. — 403 p.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-72-81>

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© Алексей Сергеевич Куркин^{1*}, Александр Сергеевич Киселев²,
Василий Сергеевич Устинов², Алексей Александрович Богданов²

¹ Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5; *e-mail: ackurkin@mail.ru

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

*Статья поступила 24 марта 2023 г. Поступила после доработки 8 мая 2023 г.
Принята к публикации 30 июня 2023 г.*

Представлены результаты исследования ползучести полиметилметакрилата (ПММА) в температурном интервале от 0 до +30 °С при скоростях деформирования от 0,02 до 2 % в минуту и напряжениях выдержки от 48 до 72 МПа продолжительностью до 100 ч. Рассмотрено вязкоупругое поведение ПММА при нормальных условиях эксплуатации, до начала процессов повреждения материала. Для этих условий получена единая степенная зависимость деформации ползучести от времени для всего периода выдержки, без разделения на стадии неустановившейся и установившейся ползучести. Предложены формулы для аппроксимации результатов изотермических испытаний образцов при постоянной скорости деформации и при выдержке под постоянной нагрузкой. Получены зависимости параметров аппроксимации от скорости деформации, уровня напряжения и температуры испытаний ПММА. Сопоставление диаграмм деформации ползучести при одинаковых напряжениях выдержки после деформирования с различными скоростями показало, что эти диаграммы располагаются со смещением по времени на единой кривой. Это указывает на возможность описания совокупности полученных экспериментальных данных единым уравнением состояния, связывающим скорость ползучести с напряжением и температурой. Дифференцирование аппроксимирующих формул позволило выявить закономерности изменения скорости ползучести в процессе испытаний, а повторное дифференцирование — получить уравнение ускорения ползучести при деформировании с постоянной скоростью и исключить из него переменную времени. Аналогично получено уравнение замедления ползучести для условий выдержки под постоянным напряжением, из которого также исключена переменная времени. В таком виде эти два уравнения можно рассматривать как частные случаи уравнения состояния вязкоупругого материала, поведение которого не зависит от предыстории нагружения. Ползучесть при непрерывном деформировании представляет собой суперпозицию двух процессов: ускорения ползучести вследствие роста напряжения и ее замедления с течением времени. На этой основе сформулировано единое уравнение состояния вязкоупругого материала для процесса с произвольным законом роста деформации и напряжения. Параметрами уравнения состояния являются температура, скорость и ускорение ползучести, напряжение и скорость его изменения. Накопленная деформация ползучести не входит в число параметров. Применимость этого уравнения при более сложных условиях немонотонного термосилового нагружения материала требует дополнительного экспериментального обоснования, а также идентификации параметров уравнения.

Ключевые слова: вязкоупругость; полиметилметакрилат; ПММА; непрерывная деформация; выдержка под нагрузкой; уравнение состояния; скорость ползучести; ускорение ползучести.

EQUATIONS OF STATE OF THE VISCOELASTICITY OF POLYMETHYL METHACRYLATE

© Alexey S. Kurkin,^{1*} Alexander S. Kiselev,² Vasily S. Ustinov,² Aleksey A. Bogdanov²

¹ Bauman Moscow State Technical University, 5, 2-ya Baumanskaya ul., Moscow, 105005, Russia; *e-mail: ackurkin@mail.ru

² National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1, Akad. Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russia.

Received March 24, 2023. Revised May 8, 2023. Accepted June 30, 2023.

The results of studying creep of polymethyl methacrylate (PMMA) in the temperature range from 0 to +30°C at a strain rate from 0.02 to 2% per minute and holding for up to 100 h under stress values within a

range of 48 – 72 MPa are presented. The viscoelastic behavior of PMMA is analyzed under normal operating conditions before the onset of the material damage. A unified power dependence of the creep deformation on time was obtained for the entire holding period, without any division into the stages of the unsteady and steady creep. Formulas to be used for approximating the results of isothermal tests of samples at a constant strain rate and holding under a constant load are proposed. The dependences of the approximation parameters on the strain rate, stress level, and temperature of PMMA tests are obtained. A comparison of the creep strain diagrams for the same holding stress after deformation at different rates showed that the diagrams lie on a single curve with a time shift. This indicates the possibility of describing the totality of the experimental data obtained by a single equation of state linking the creep rate, stress and temperature. Differentiation of the approximating formulas made it possible to reveal the regularities of changes in the creep rate during testing and repeated differentiation allowed us to obtain an equation for the creep acceleration upon deformation at a constant rate and to exclude the time variable from it. Similarly, the time variable was also excluded from the creep deceleration equation obtained for holding under constant stress. In this form, these two equations can be considered special cases of the equation of state of a viscoelastic material which behavior is independent on the loading prehistory. Creep under continuous deformation is a superposition of two processes: creep acceleration due to the stress growth and creep deceleration with time. On this basis, a unified equation of state for a viscoelastic material was derived for a process with an arbitrary law of the strain and stress growth. The parameters of this equation are the temperature, creep velocity and acceleration, stress and the rate of stress change. The accumulated creep strain is not a parameter of equation. The applicability of this equation under more complex conditions of a nonmonotonic thermopower loading of materials requires additional experimental justification, as well as identification of the equation parameters.

Keywords: viscoelasticity; polymethyl methacrylate (PMMA); continuous deformation; holding under load; equation of state; creep rate; creep acceleration.

Введение

Одна из проблем развития теории ползучести конструкционных материалов связана с недостатком объема и достоверности экспериментальных данных. При изучении металлических сплавов необходимо проведение испытаний при температуре в несколько сотен градусов. Для испытаний на ползучесть требуется сложное и дорогостоящее оборудование. В связи с этим для каждого исследованного материала количество испытанных образцов и вариантов условий их испытания, как правило, ограничено. В то же время результаты, получаемые на одинаковых образцах при одних и тех же условиях испытаний, имеют значительный разброс. Поэтому исследователям трудно использовать опубликованные данные при развитии теории.

В современных исследованиях большое внимание уделяется различным экономичным методам определения вязкоупругих свойств материалов [1 – 3], однако методы обработки данных требуют, в свою очередь, обоснования результатов, полученных на основе длительных механических испытаний образцов, которые остаются наиболее надежным и информативным инструментом.

Стремление охватить в модели ползучести всю совокупность наблюдаемых явлений приводит к увеличению числа параметров, требующих экспериментального определения. Это создает проблемы при идентификации модели.

В данной работе представлены результаты исследования ползучести полимерного материала — полиметилметакрилата (ПММА) торговых марок Plexiglas® GS 0Z10 и GS 0Z00. При его деформировании ползучесть наблюдается уже при

комнатной температуре, а основные изменения реологических характеристик происходят в температурном интервале от 0 до +50 °С. Это делает ПММА перспективным модельным материалом для изучения процессов ползучести. Полученные закономерности могут быть использованы при изучении других материалов, в том числе сталей и сплавов.

Достоинствами результатов экспериментальных исследований ползучести ПММА, проведенных в НИЦ «Курчатовский институт» и ФГУП «Крыловский государственный научный центр», являются большое количество испытанных образцов, длительность выдержки под нагрузкой до 100 ч, разнообразие условий испытаний по температуре, скорости и количеству циклов деформирования. Наряду с испытаниями простых образцов на растяжение, сжатие и изгиб проведены также натурные испытания достаточно сложной конструкции из этого материала.

Цель работы — создание теоретических основ и программного обеспечения для моделирования термонапряженного состояния конструкций из вязкоупругих материалов методом конечных элементов. Модель материала должна обеспечивать адекватность его поведения при сложном объемном напряженном состоянии и произвольном изменении нагрузок и температур. Главное внимание уделено работе материала при нормальных условиях эксплуатации (при деформациях в пределах 5 % и напряжениях ниже предела вынужденной эластичности ПММА), в том числе при многократном неизотермическом нагружении. Проведен анализ результатов испытаний образцов в наиболее простых изотерми-

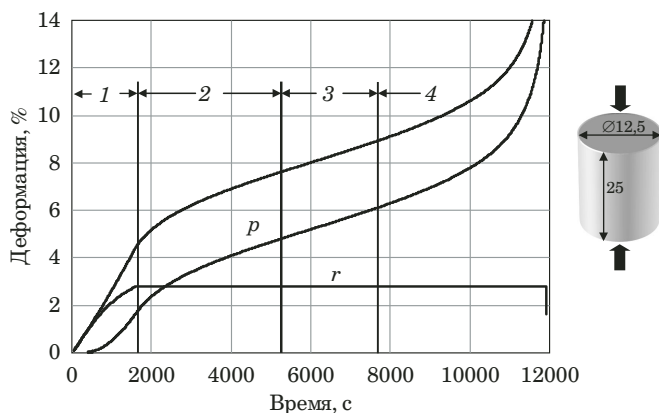


Рис. 1. Стадии ползучести материала

Fig. 1. Stages of the material creep

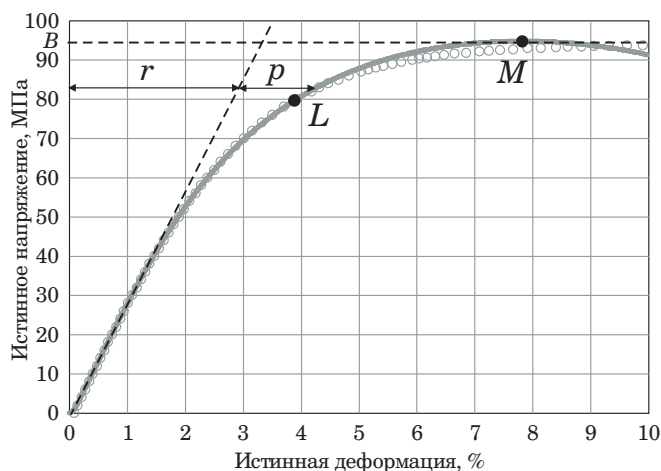


Рис. 2. Результаты одноосного сжатия образца (линия — эксперимент, точки — аппроксимация)

Fig. 2. Results of the uniaxial compression of the sample (line — experiment, dots — approximation)

ческих условиях — при монотонном деформировании с постоянной скоростью и последующей выдержке под постоянной одноосной сжимающей нагрузкой. Область более значительных деформаций, приводящих к повреждению и разрушению материала, также представляет большой интерес [4 – 6], но выходит за рамки данного исследования.

Экспериментальным исследованиям ползучести полимеров, в том числе ПММА, посвящено большое число публикаций (например, [7 – 10]). При выборе физико-математического аппарата для описания поведения материала необходимо стремиться к максимальному упрощению применяемой теории. Это не только обеспечивает надежную работу программного обеспечения, но и позволяет учитывать новые обнаруженные особенности поведения материала. Как показано в [11], моделирование некоторых явлений (напри-

мер, экстремума на диаграмме напряжения при деформировании с постоянной скоростью) требует привлечения сложных нелинейных определяющих соотношений вязкоупругости, однако в большинстве случаев возможно адекватное моделирование в рамках линейной теории.

Применение структурных моделей [12] и рядов Прони [13] облегчает описание сложного комплекса экспериментальных данных. Структурный подход рассмотрен в публикации [14]. Ниже представлена модель с меньшим количеством параметров на основе гипотезы уравнения состояния [13, 15]. Ее преимуществом является возможность прогнозирования развития ползучести по текущему напряженно-деформированному состоянию, без необходимости учета предыстории процесса.

Стадии ползучести при постоянной нагрузке

При испытании материала на ползучесть образец выдерживают под постоянной нагрузкой в течение длительного времени (рис. 1). Полная деформация образца ε состоит из упругой деформации r , пропорциональной напряжению, и деформации ползучести p . Во время нагружения перед выдержкой скорость полной деформации постоянна, а скорость ползучести растет (стадия 1). В начале выдержки наблюдается неустановившаяся ползучесть с убывающей скоростью (стадия 2), а затем — установившаяся ползучесть с постоянной скоростью (стадия 3). Перед разрушением материала скорость ползучести возрастает (стадия 4).

При нормальных условиях эксплуатации материал, как правило, не достигает стадии 4 ускоренной ползучести. На этой стадии происходят локализация процесса ползучести, повреждение и разрушение материала. Ее изучение необходимо при анализе предельных состояний материала.

Ползучесть ПММА при деформировании с постоянной скоростью

Рассмотрим результаты испытания на сжатие цилиндрического образца из ПММА (см. рис. 1) при температуре $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянной скорости деформирования $\dot{\varepsilon} = 0,18\text{ \%}/\text{мин}$ (рис. 2). До точки M максимума усилия сжатия (до предела вынужденной эластичности материала) процесс идет устойчиво, поле деформации в средней части образца однородно, развитие ползучести происходит по мере роста напряжения. Снижение напряжения при росте деформации после точки M означает локализацию деформации ползучести и начало повреждения материала (переход к стадии ускоренной ползучести).

Начальный участок деформационной характеристики (до точки L) может быть аппроксимирован уравнением гиперболического тангенса [14] (см. рис. 2, светлые точки)

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_b \operatorname{th}(E\varepsilon/\sigma_b). \quad (1)$$

Выражение (1) обеспечило высокую точность аппроксимации (с погрешностью менее 1%) в изучаемом диапазоне напряжения $0 < \sigma < 0,8\sigma_b$ для всех испытанных образцов. Аппроксимация гладкой функцией является важным элементом методики исследования, так как обеспечивает возможность дифференцирования экспериментальных диаграмм для изучения скоростей изменения деформации и напряжения.

Модуль упругости E равен тангенсу угла наклона касательной к диаграмме в начале координат, при постоянной температуре он слабо зависит от скорости деформации $\dot{\varepsilon}$. Существенно зависит от $\dot{\varepsilon}$ только один параметр уравнения (1) — напряжение σ_b , значение которого близко к пределу вынужденной эластичности материала. Таким образом, наблюдается подобие деформационных характеристик при различных скоростях деформирования (рис. 3).

Из уравнения (1) можно найти зависимость деформации от напряжения —

$$\varepsilon = \frac{\sigma_b}{E} \operatorname{arth} \frac{\sigma}{\sigma_b} \quad (2)$$

и время достижения уровня напряжения σ при постоянной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ —

$$t = \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} = \frac{\sigma_b}{E\dot{\varepsilon}} \operatorname{arth} \frac{\sigma}{\sigma_b}. \quad (3)$$

Испытания проводили с постоянной заданной скоростью перемещения захватов испытательной машины. По мере сжатия и уменьшения длины образца скорость истинной деформации в нем нарастала. На рис. 3 возле каждой кривой указана скорость истинной деформации (%/мин.) при уровне деформации 3%.

Аппроксимация экспериментальных данных аналитической функцией упрощает их дальнейшую математическую обработку. Дифференцируя выражение (1), получаем формулы для скорости упругой деформации

$$\dot{\sigma} = \frac{\dot{\sigma}}{E} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon} \operatorname{ch}^{-2} \frac{E\varepsilon}{\sigma_b} \quad (4)$$

и для скорости ползучести

$$\dot{\rho} = \dot{\varepsilon} - \dot{\sigma} = \dot{\varepsilon} \operatorname{th}^2 \frac{E\varepsilon}{\sigma_b} = \dot{\varepsilon} \left(\frac{\sigma}{\sigma_b} \right)^2. \quad (5)$$

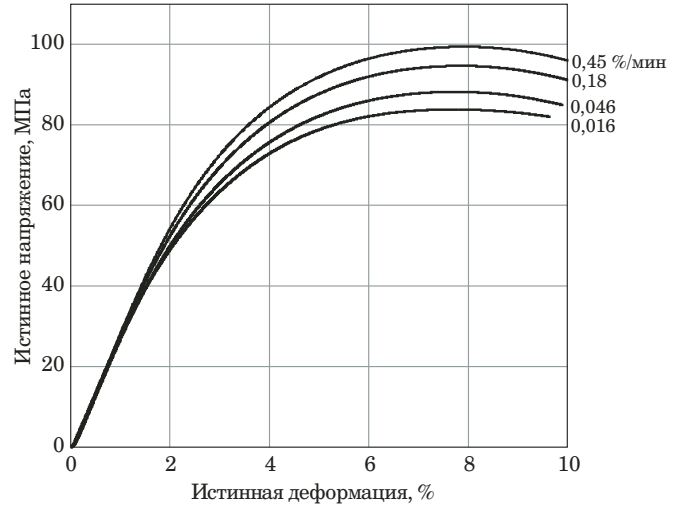


Рис. 3. Деформационные характеристики ПММА при различных скоростях деформирования

Fig. 3. The deformation characteristics of PMMA at different strain rates

Поскольку параметр σ_b однозначно связан с $\dot{\varepsilon}$, можно сделать вывод, что скорость ползучести при данном испытании является функцией скорости деформации и уровня напряжения. Согласно (1) и (3), $\sigma \rightarrow \sigma_b$, а $\dot{\rho} \rightarrow \dot{\varepsilon} = \text{const}$ при $\varepsilon \rightarrow \infty$.

Дифференцирование формулы (5) позволяет найти выражение для ускорения ползучести, вызванного изменением напряжения σ при постоянной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$:

$$\ddot{\rho} = 2\dot{\varepsilon} \frac{\sigma}{\sigma_b} \frac{\dot{\sigma}}{\sigma_b} = 2\dot{\rho} \frac{\dot{\sigma}}{\sigma}. \quad (6)$$

Ускорение пропорционально текущей скорости ползучести $\dot{\rho}$ и относительной скорости роста напряжения $\dot{\sigma}/\sigma$. Важно, что в выражении (6) отсутствует $\dot{\varepsilon}$, что открывает перспективы его использования при переменной скорости деформации. Недостатком является некорректная работа формулы (6) в начале ползучести (при $\dot{\rho} = 0$), а также при постоянном напряжении (при $\dot{\sigma} = 0$).

Проведя серию испытаний с различными скоростями деформации (см. рис. 3), можно получить зависимость σ_b от скорости деформации. Испытания проведены при температурах 0, +10, +20 и +30 °С. Представление результатов в логарифмических координатах (рис. 4) позволило выявить характер и определить параметры этой зависимости (на каждом графике указана температура испытания по Цельсию). Прямые линии на рис. 4 соответствуют степенной зависимости

$$\sigma_b = B(\dot{\varepsilon}/v)^n. \quad (7)$$

Выбрав нормирующий множитель $v = 1 \text{ %/мин}$, для каждой температуры получили значения па-

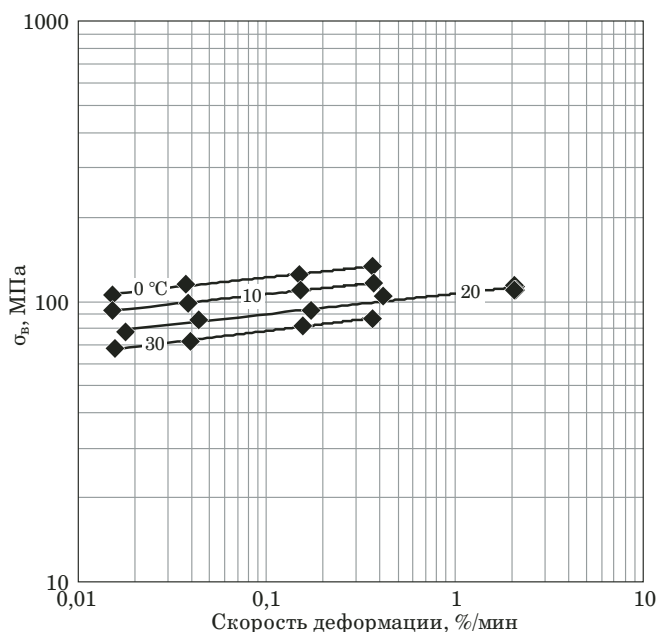


Рис. 4. Зависимости параметра σ_s от скорости деформации

Fig. 4. Dependence of σ_s parameter on the strain rate

параметров B и n . Их зависимости от температуры испытаний представлены на рис. 5.

Результаты испытаний указывают на возможность распространения уравнения (7) на весь интервал климатических температур, а также на более широкий интервал скоростей деформации. Подставив (7) в формулу (5), получим зависимость скорости деформации ползучести от скорости полной деформации и уровня напряжения:

$$\dot{p} = \dot{\epsilon} \left(\frac{\sigma}{\sigma_B} \right)^2 = \dot{\epsilon} \left[\frac{\sigma}{B} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{v} \right)^{-n} \right]^2 = \dot{\epsilon} \left(\frac{v}{\dot{\epsilon}} \right)^{2n} \left(\frac{\sigma}{B} \right)^2. \quad (8)$$

Модуль Юнга E зависит от температуры и скорости деформации (рис. 6 и 7). При небольшой скорости деформации (до 0,5 %/мин) ее влиянием на модуль Юнга можно пренебречь.

Ползучесть ПММА при выдержке под постоянной нагрузкой

При деформировании образца с заданной скоростью происходит суперпозиция двух процессов — ускорения ползучести вследствие роста напряжения и ее замедления с течением времени. Более простая картина наблюдается при выдержке образца под постоянной нагрузкой. В ходе такого испытания образец вначале сжимали со скоростью продольной деформации 2,2 %/мин до заданного уровня нагрузки, а затем выдерживали при этом уровне в течение 100 ч. На каждом уровне нагрузки было испытано по два образца (см. рис. 1), вырезанных из разных частей одной

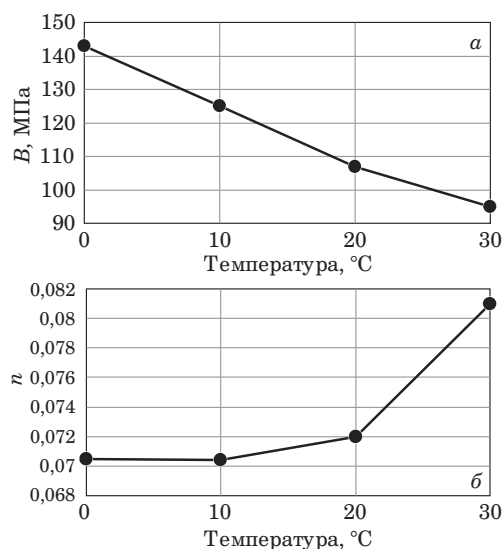


Рис. 5. Влияние температуры испытаний на параметры B (а) и n (б)

Fig. 5. Effect of test temperature on parameters B (a) and n (b)

пластины. В процессе выдержки образца под приложенным постоянным усилием напряжение в нем по мере деформации несколько изменялось (снижалось при действии сжимающей нагрузки в связи с ростом площади сечения). На рис. 8 на кривых отмечены уровни напряжения (МПа) в конце выдержки.

Упругая деформация, как и напряжение, в процессе выдержки изменяется незначительно, поэтому приращение деформации от начала выдержки происходит за счет деформации ползучести p .

Скорость ползучести в момент начала выдержки можно найти по формуле (7), она зависит от напряжения выдержки σ и скорости деформации образца перед выдержкой $\dot{\epsilon}$. В процессе выдержки скорость ползучести монотонно снижается. Характер этого снижения не зависит от истории деформации образца перед выдержкой. На рис. 9 показан начальный участок экспериментальной диаграммы ползучести при выдержке под сжимающим напряжением 57 МПа после деформирования со скоростью 2,2 %/мин (см. рис. 8). Аналогичные диаграммы получены при том же напряжении выдержки после деформирования с меньшими скоростями (0,45; 0,17; 0,039 и 0,018 %/мин). Из рис. 9 видно, что перенос начала координат позволяет полностью совместить все эти диаграммы. Они ложатся на единую кривую и отличаются только положением начальной точки на этой кривой.

Такое поведение материала позволяет при описании процесса вязкоупругости ПММА в условиях изотермической выдержки под постоянным напряжением использовать гипотезу

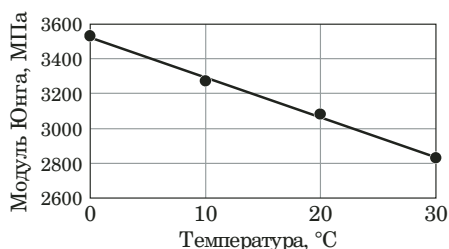


Рис. 6. Зависимость модуля Юнга от температуры при скорости деформации 0,15%/мин

Fig. 6. Temperature dependence of Young's modulus at a strain rate of 0.15%/min

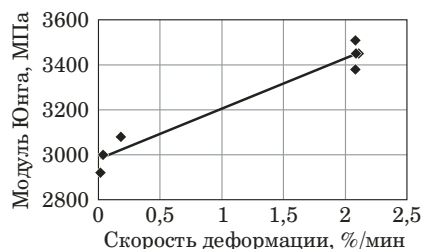


Рис. 7. Зависимость модуля Юнга от скорости деформации при температуре +20 °C

Fig. 7. Dependence of Young's modulus on the strain rate at a temperature of +20°C

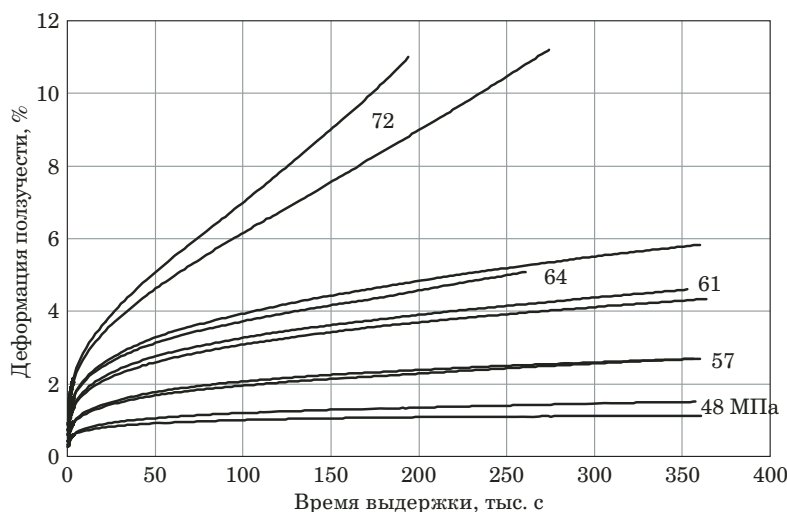


Рис. 8. Развитие ползучести при различных напряжениях выдержки

Fig. 8. The creep development at different holding stresses

уравнения состояния [13, 15]. Согласно этой гипотезе, скорость ползучести является однозначной функцией параметров текущего состояния (уровня напряжения, деформации ползучести, температуры) и не зависит от предыстории нагружения:

$$\Phi(\dot{p}, \sigma, p, T) = 0. \tag{9}$$

Диаграммы на рис. 8, представленные в логарифмических координатах (рис. 10), указывают на сложный характер зависимости $p = f_1(t)$. Однако подбор смещений по координатным осям t_0, p_0 позволяет привести диаграмму $p + p_0 = f_2(t + t_0)$ к линейному виду, что свидетельствует о существовании единой степенной зависимости деформации ползучести от времени в течение всего периода выдержки:

$$p = \frac{C}{m} \left[\left(\frac{t + t_0}{\tau} \right)^m - \left(\frac{t_0}{\tau} \right)^m \right]. \tag{10}$$

Сопоставление смещенной диаграммы f_2 с экспериментальной диаграммой (см. рис. 9) представлено на рис. 11. В формуле (10) $\tau = 1$ с — норми-

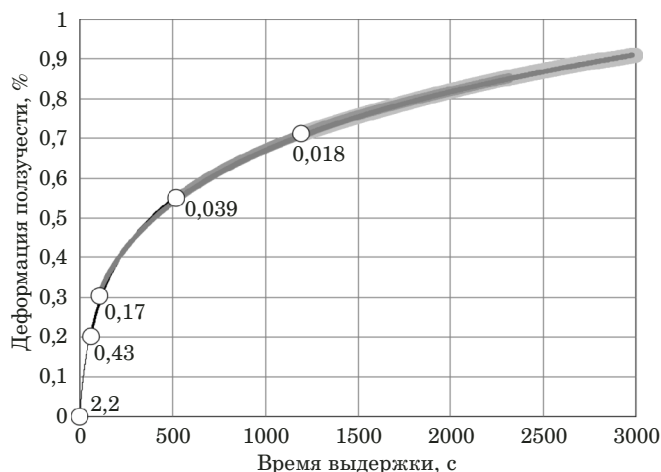


Рис. 9. Развитие ползучести при 57 МПа после различных скоростей деформирования

Fig. 9. The creep development at 57 МПа after various strain rates

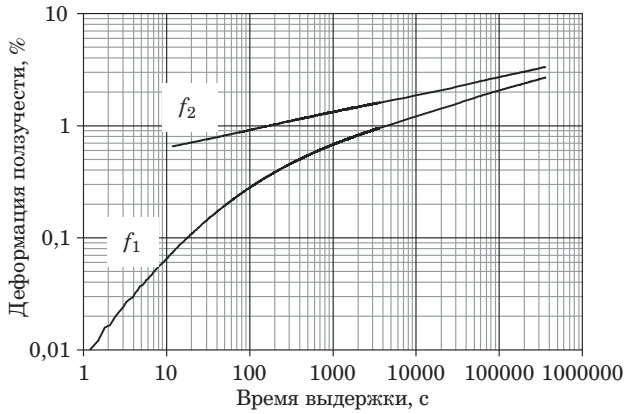


Рис. 10. Диаграммы ползучести при выдержке под напряжением 57 МПа: f_1 — исходная, f_2 — после смещения начала координат

Fig. 10. The creep diagrams at holding under stress of 57 MPa: f_1 — initial, f_2 — after the shift of the origin of coordinates

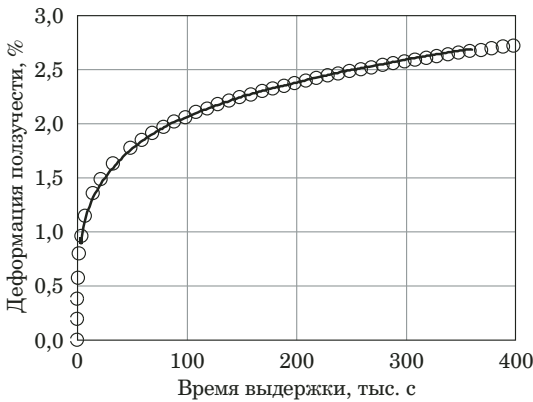


Рис. 11. Аппроксимация диаграммы ползучести при выдержке

Fig. 11. Approximation of the creep diagram upon holding

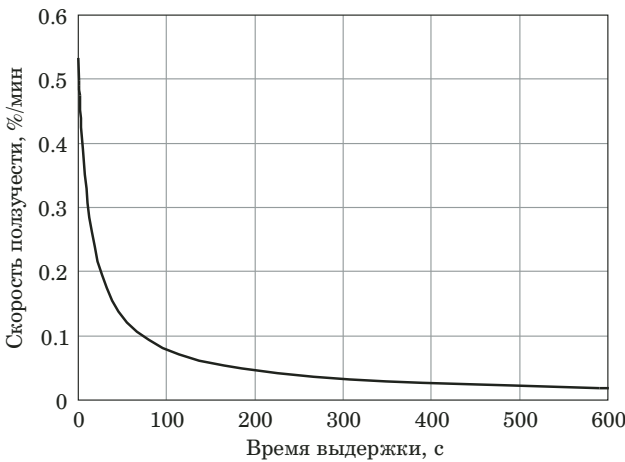


Рис. 12. Скорость ползучести в начале выдержки при 57 МПа

Fig. 12. Creep rate at the beginning of holding at 57 MPa

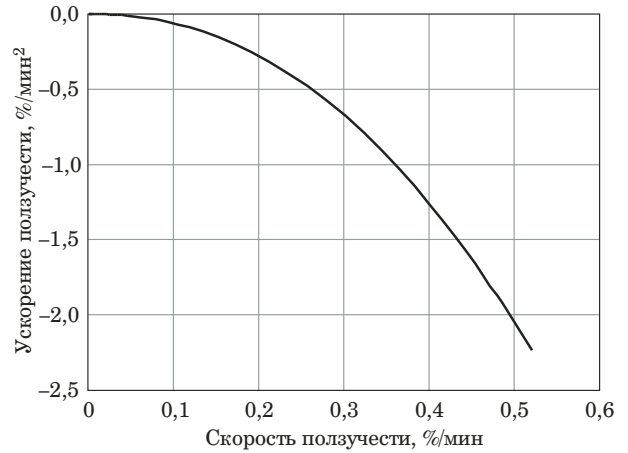


Рис. 13. Ускорение ползучести в процессе выдержки при 57 МПа

Fig. 13. Creep acceleration during holding at 57 MPa

рующий множитель, m и C — параметры материала, зависящие от температуры и напряжения при выдержке. От скорости деформации образца перед выдержкой зависит только параметр t_0 , задающий расположение начальной точки отсчета времени на единой кривой (см. рис. 9).

Дифференцирование выражения (10) позволяет получить зависимость скорости ползучести от времени выдержки (рис. 12):

$$\dot{\rho} = \frac{C}{\tau} \left(\frac{t + t_0}{\tau} \right)^{m-1} \quad (11)$$

А дифференцирование формулы (11) приводит к выражению для ускорения ползучести, из которого можно исключить время выдержки и получить зависимость ускорения от скорости ползучести (рис. 13):

$$\begin{aligned} \ddot{\rho} &= \frac{C(m-1)}{\tau^2} \left(\frac{t + t_0}{\tau} \right)^{m-2} = \\ &= \frac{C(m-1)}{\tau^2} \left(\frac{\dot{\rho}\tau}{C} \right)^{\frac{m-2}{m-1}} = -D \left(\frac{\dot{\rho}}{v} \right)^q, \end{aligned} \quad (12)$$

где $q = \frac{m-2}{m-1}$, $D = \frac{C(1-m)}{\tau^2} \left(\frac{v\tau}{C} \right)^q$.

На рис. 14 представлены смещенные диаграммы ползучести (см. рис. 10, кривая 2) при различных напряжениях выдержки (см. рис. 8). Их совместная обработка позволяет получить зависимости параметров формул (10) – (12) от напряжения выдержки σ . Показатели экспонент слабо зависят от напряжения выдержки, их средние значения в интервале от 48 до 72 МПа составляют: $m \approx 0,15$, $q \approx 2,18$ (рис. 15).

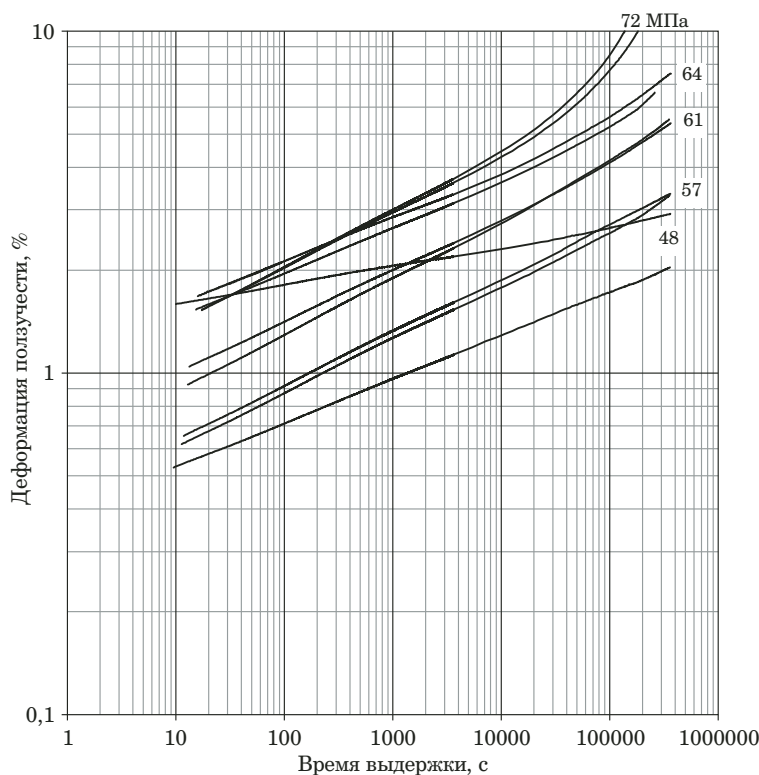


Рис. 14. Развитие ползучести при различных напряжениях выдержки

Fig. 14. The creep development under different holding stresses

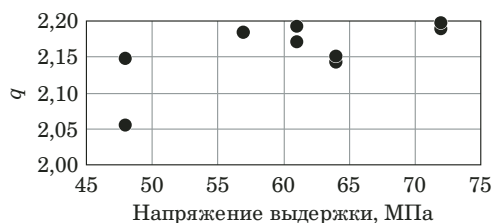


Рис. 15. Зависимость параметра q от напряжения выдержки при $+20\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 15. Dependence of q parameter on the holding stress at $+20\text{ }^\circ\text{C}$

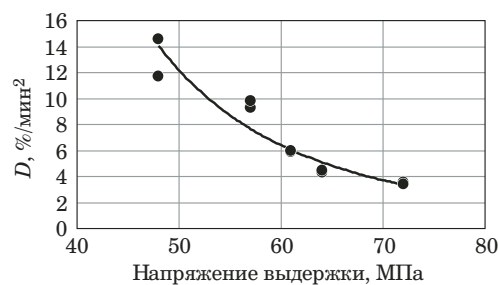


Рис. 16. Зависимость параметра D от напряжения выдержки при $+20\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 16. Dependence of D parameter on the holding stress at $+20\text{ }^\circ\text{C}$

Зависимости от напряжения параметров t_0 и C близки к линейным. Зависимость параметра D от напряжения выдержки можно описать экспоненциальной функцией (рис. 16).

Уравнение состояния для процесса ползучести ПММА

Анализ результатов испытаний при росте нагрузки (формула (6)) и выдержке (формула (12)) показывает, что уравнение состояния для этих двух условий испытаний должно иметь вид

$$\Phi(\ddot{p}, \dot{p}, \sigma, \dot{\epsilon}, T) = 0. \quad (13)$$

В это уравнение, в отличие от (9), не входит накопленная деформация ползучести p .

В общем случае причиной изменения скорости ползучести является суммирование двух процессов: ускорения ползучести при росте напряжения (\ddot{p}_σ) и ее замедления с течением времени (\ddot{p}_t):

$$\ddot{p} = \ddot{p}_\sigma + \ddot{p}_t. \quad (14)$$

В условиях выдержки (при $\dot{\sigma} = 0$) $\ddot{p}_\sigma = 0$, тогда (14) совпадает с (12):

$$\ddot{p}_t = -D \left(\frac{\dot{p}}{v} \right)^q. \quad (15)$$

В условиях роста напряжения (при $\dot{\sigma} > 0$), как и при выдержке, происходит замедление ползу-

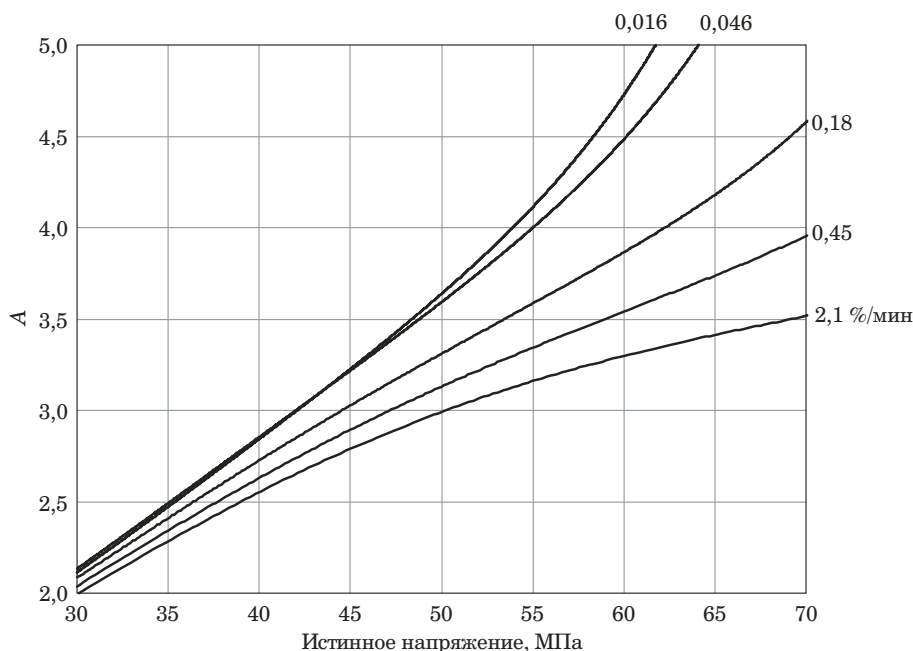


Рис. 17. Зависимость отношения A от уровня напряжения при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 17. Dependence of A ratio on the stress level at $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$

части \ddot{p}_t , при этом суммарный эффект от двух процессов соответствует (6):

$$\ddot{p} = \ddot{p}_\sigma + \ddot{p}_t = 2\dot{p} \frac{\dot{\sigma}}{\sigma}. \quad (16)$$

Отсюда можно найти составляющую ускорения ползучести, связанную с ростом напряжения:

$$\ddot{p}_\sigma = \ddot{p} - \ddot{p}_t = 2\dot{p} \frac{\dot{\sigma}}{\sigma} + D \left(\frac{\dot{p}}{v} \right)^q. \quad (17)$$

Обработка результатов испытаний ПММА в условиях непрерывного деформирования показала, что зависимости отношения $A = \ddot{p}_\sigma / \dot{p}$ от уровня напряжения близки к линейным, как это видно на рис. 17. Здесь возле каждой кривой, как и на рис. 3, указана скорость истинной деформации (%/мин) при уровне деформации 3 %.

Таким образом, уравнение состояния для произвольных условий нагружения ПММА можно представить в виде

$$\ddot{p} = \ddot{p}_\sigma + \ddot{p}_t = 2A\dot{p} \frac{\dot{\sigma}}{\sigma} - D \left(\frac{\dot{p}}{v} \right)^q. \quad (18)$$

Обсуждение результатов

Разработанная методика обработки экспериментальных данных позволила провести дифференцирование по времени экспериментальных диаграмм ползучести и получить зависимости скорости ползучести от времени при различных скоростях деформирования и уровнях напряже-

ния выдержки. По экспериментальным данным проведена идентификация полученных зависимостей. Их параметры представлены в виде диаграмм и аппроксимаций для широкого интервала температур, скоростей деформирования и напряжений выдержки.

Основное внимание в работе уделено условиям нормальной эксплуатации ПММА, ограниченным по уровням напряжения и деформации (до начала необратимого повреждения материала). Установлено, что при этих условиях любая диаграмма ползучести ПММА при выдержке может быть описана простой степенной зависимостью от времени выдержки. Таким образом, нет оснований для разделения процесса на стадии неустановившейся и установившейся ползучести, как предложено в большинстве известных работ [16, 17]. Это позволяет использовать менее длительные выдержки при экспериментальном определении параметров ползучести ПММА.

Сопоставление диаграмм ползучести при одинаковых напряжениях выдержки после деформирования с различными скоростями показало, что эти диаграммы ложатся со смещением по времени на единую кривую. Данное обстоятельство указывает на возможность описания совокупности полученных экспериментальных данных единым уравнением состояния, связывающим скорость ползучести с напряжением и температурой.

Повторное дифференцирование позволило получить уравнения ускорения ползучести и исключить из них переменную времени. В таком

виде их можно рассматривать как уравнения состояния вязкоупругого материала, поведение которого не зависит от предыстории нагружения. В эти уравнения не входит накопленная деформация ползучести. В качестве главного параметра состояния выступает текущая скорость ползучести.

Форма уравнения (6) дает основание для его применения не только для монотонного деформирования с постоянной скоростью, но и для ступенчатого нагружения, при переходе на следующую ступень.

Гипотеза о применимости уравнения (12) в условиях переменного напряжения выдержки позволила объединить уравнения (6) и (12) и получить единое уравнение состояния (18) для процесса с произвольным законом роста деформации и напряжения. При пошаговом моделировании процесса ползучести по значениям σ , $\dot{\sigma}$ и $\dot{\rho}$ в начале шага проводится расчет ускорения ползучести по формуле (18), а затем, в конце шага, — расчет скорости ползучести, деформации и напряжения.

Необходима верификация данного уравнения и идентификация входящих в него параметров в условиях переменной скорости деформирования и при ступенчатом нагружении.

В последующих публикациях будет рассмотрено применение найденных соотношений для условий разгрузки и циклического нагружения.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Christoefl P. et al.** Comprehensive investigation of the viscoelastic properties of PMMA by nanoindentation / *Polymer Testing*. 2021. Vol. 93. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106978
2. **Wang L. et al.** Measurement of viscoelastic properties for polymers by nanoindentation / *Polymer Testing*. 2020. Vol. 83. P. 1 – 6. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106353
3. **Zhu Q., Burtin C., Christophe Binetruy C.** The viscoelastic effect during acoustoelastic testing of polyethylene / *Polymer Testing*. 2018. Vol. 69. P. 286 – 292. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.032
4. **Maurel-Pantel A., Baquet E., Bikard J., Bouvard J. L., Billon N.** A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material network description: application to a semi-crystalline polyamide 66 / *Int. J. Plast.* 2015. Vol. 67. P. 102 – 126. DOI: 10.1016/j.ijplas.2014. 10.004
5. **Furmanski J., Cady C. M., Brown E. N.** Time-temperature equivalence and adiabatic heating at large strains in high density polyethylene and ultrahigh molecular weight polyethylene / *Polymer*. 2017. Vol. 54. P. 381 – 390. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.11.010
6. **Mortazavian S., Fatemi A.** Fatigue behavior and modeling of short fiber reinforced polymer composites, a literature review / *Int. J. Fatigue*. 2015. Vol. 70. P. 297 – 321.
7. **Vil'deman V. E. et al.** Experimental studies of the properties of materials under complex thermomechanical influences. — Moscow: Fizmatlit. 2012. — 209 p. [in Russian].
8. **Mathiesen D., Vogtmann D., Dupaix R.** Characterization and constitutive modeling of stress-relaxation behavior of polymethyl methacrylate (PMMA) across the glass transition temperature / *Mech. Mater.* 2014. Vol. 71. P. 74 – 84.
9. **Drozdov A. D.** Mechanical response of polypropylene under multiple-step loading / *Int. J. Solids Struct.* 2013. Vol. 50. P. 815 – 823.
10. **Sorvari J., Malinen M.** On the direct estimation of creep and relaxation functions / *Mech. Time-Depend Mater.* 2007. Vol. 11. P. 143 – 157. DOI: 10.1007/s11043-007-9038-1
11. **Khohlov A. V.** The Qualitative Analysis of Theoretic Curves Generated by Linear Viscoelasticity Constitutive Equation / *Sci. Edu. Bauman MSTU*. 2016. N 5. P. 187 – 245 [in Russian]. DOI: 10.7463/0516.0840650
12. **Sadakov O. S.** Structural model in the rheology of structures / *Vestn. Yuzh.-Ural. Gos. Univ. Ser. Mat. Fiz. Khim.* 2003. Vol. 8. N 4. P. 88 – 98 [in Russian].
13. **Londono J. G., Berger-Vergiat L., Waisman H.** A Prony-series type viscoelastic solid coupled with a continuum damage law for polar ice modeling / *Mech. Mater.* 2016. Vol. 98. P. 81 – 97. DOI: 10.1016/j.mechmat.2016.04.002
14. **Kurkin A. S., Kiselev A. S., Krashennnikov S. V., Bogdanov A. A.** Simulation of the deformation diagram of a viscoelastic material based on a structural model / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 6. P. 60 – 69 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-60-69
15. **Alekseev V. N., Rybak S. A.** On the equations of state of viscoelastic biological media / *Acoust. J.* 2002. Vol. 48. N 5. P. 581 – 588.
16. **Shaw M. T., MacKnight W. J.** Introduction to Polymer Viscoelasticity. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. DOI: 10.1002/0471741833
17. **Lakes R. S.** Viscoelastic Materials. — Cambridge: Cambridge University Press, 2009. DOI: 10.1017/CBO9780511626722

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-1-82-94>

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРВАЛЬНЫХ МЕТОДОВ К АНАЛИЗУ МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

© **Никита Васильевич Скибицкий**

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14;
e-mail: SkibitskyNV@mpei.ru

*Статья поступила 29 марта 2023 г. Поступила после доработки 26 апреля 2023 г.
Принята к публикации 30 мая 2023 г.*

При решении задачи градуировки в рамках статистического подхода, как правило, игнорируется тот факт, что модели помех в условиях эксперимента и в реальных условиях имеют разные источники и порождаются разными факторами, что может привести к существенному искажению оценок ошибок измерительной системы и формированию неадекватной характеристики преобразования. Кроме того, известны теоретические трудности при построении модели, обратной к регрессионной модели, и нахождении ее коридора ошибок. В этом случае, в частности, возникает проблема определения распределения случайной величины, обратной к нормально распределенной величине. В качестве альтернативы статистическому подходу в данной работе использован интервальный подход в предположении, что все переменные в ходе эксперимента измеряются неточно и результаты градуировочного эксперимента представляются в интервальной форме. При этом предполагается, что интервал наверняка содержит неизвестное истинное значение. С использованием данного подхода проведен анализ однофакторных мультисенсорных систем в предположении, что ошибки градуировочного эксперимента ограничены по величине. Как составная часть этого анализа кратко рассмотрена задача построения градуировочной характеристики отдельного датчика, которая может быть решена с помощью методов построения прямой и обратной статических характеристик. В результате разработаны: новый подход к анализу интервальных данных на выходе однофакторных мультисенсорных систем, который на множестве заданных датчиков позволяет решить задачи отбраковки заведомо непригодных датчиков и выбора наилучшего датчика; процедура построения градуировочной характеристики в виде сплайн-функции, интегрирующей показания нескольких отобранных датчиков при отсутствии наилучшего датчика. Предложены различные оценки, позволяющие интегрировать информацию от разных датчиков: среднее арифметическое интервалов, которое позволяет определить не только точечное значение среднего, но и его ошибку, и применяется для любых интервалов, в том числе и непересекающихся; среднее взвешенное интервалов, позволяющее использовать априорную информацию о достоверности показаний датчиков (точность, надежность, характер зависимости и т.п.); пересечение интервалов, стремящееся к истинному значению измеряемой величины при увеличении числа опытов; пересечение интервалов с заданным уровнем, которое применимо, если область пересечения интервалов ошибки измерения очень узкая и может быть полезной также на стадии предварительного анализа достоверности предсказанных значений.

Ключевые слова: мультисенсорная система; градуировка; прямая функция; обратная функция; ошибки измерения; эксперимент; интервальный анализ.

APPLICATION OF INTERVAL METHODS TO THE ANALYSIS OF MULTISENSORY SYSTEMS

© **Nikita V. Skibitskiy**

National Research University MPEI, 14, Krasnokazarmennaya ul., Moscow, 111250, Russia; e-mail: SkibitskyNV@mpei.ru

Received March 29, 2023. Revised April 26, 2023. Accepted May 30, 2023.

When solving the calibration problem within the statistical approach, ignoring the fact that interference models in experimental and in real conditions have different sources and are generated by different fac-

tors can lead to a significant distortion of error estimates of the measuring system and the formation of an inadequate transformation characteristic. Moreover, there are known theoretical difficulties in constructing a model inverse to the regression model and in determining the error corridor of the model, e.g., there is a problem of determining the distribution of a random variable inverse to a normally distributed. Here we use an interval approach as an alternative to the statistical approach, under the assumption that all variables are measured inaccurately during the experiment and the results of the calibration experiment are presented in the interval form. It is also assumed that the interval certainly contains an unknown true value. The developed approach is used in analysis of single-factor multisensory systems under the assumption that the errors of the calibration experiment are limited in magnitude. The problem of constructing a calibration characteristic of a separate sensor which can be solved using methods of constructing direct and inverse static characteristics is also briefly considered. Thus, we have developed: a new approach to the analysis of interval data at the output of single-factor multi-sensor systems, which, on a set of specified sensors, allows solving the problems of rejecting obviously unsuitable sensors and choosing the best sensor; the procedure for constructing a calibration characteristic in the form of a spline function integrating the readings of several selected sensors in the absence of the best sensor. Various estimates are proposed to integrate the information obtained from different sensors, including the arithmetic mean of intervals, which provides determination both of the point value of the average and the error of determination (which is applicable for any intervals, including non-intersecting ones); the weighted mean of intervals, which allows the use of a priori information about the reliability of sensor readings (accuracy, reliability, character of the dependence, etc.); the intersection of intervals, tending to the true value of the measured variable as the number of experiments increases; the intersection of the intervals with a given level, which is applicable in case of a very narrow area of the intersection of measurement error intervals and can also be useful at the stage of preliminary analysis of the reliability of predicted values.

Keywords: multi-sensor system; calibration; direct function; inverse function; measurement errors; experiment; interval analysis.

Введение

В настоящее время в науке и технике растет спрос на новые цифровые измерительные системы, предназначенные для измерения широкого спектра различных величин. Оценка их точности решается в ходе градуировки, которая чаще всего проводится с применением статистических методов, основанных на регрессионном анализе [1 – 5]. При этом, как правило, предполагается, что определяемая переменная x измеряется без ошибок, а ошибки на выходе сенсоров подчиняются нормальному распределению и действуют аддитивно [5, 6]. На практике эти исходные гипотезы часто не выполняются, а именно — неточность обычно имеет место как в переменной x , так и в показаниях сенсоров y . При этом неточность переменных порождается не только случайными факторами, но и систематическими ошибками, ошибками округления и др.

Необходимо также отметить, что при решении задачи градуировки в рамках статистического подхода игнорируется тот факт, что модели помех в условиях эксперимента и в реальных условиях имеют разные источники и порождаются разными факторами, что может привести к существенному искажению оценок ошибок измерительной системы и формированию неадекватной характеристики преобразования. Кроме того, известны теоретические трудности построения модели, обратной к регрессионной, и нахождения ее коридора ошибок [7, 8]. В этом случае возникает проблема определения распределения случайной величины, обратной к нормально распределенной величине.

В качестве альтернативы статистическому подходу используем интервальный подход [9 – 13], предполагающий, что все переменные в ходе эксперимента измеряются неточно и результаты градуировочного эксперимента представляются в интервальной форме, т.е. $F = \{[x_i]: [y_i], i = 1, \dots, n\}$, где $[a] = [a^-; a^+]$ обозначает заданное нижней a^- и верхней a^+ границами интервальное значение точно неизвестной величины a . При этом предполагается, что интервал $[a]$ наверняка содержит неизвестное истинное значение. В отличие от теории вероятностей на интервале не задается плотность распределения величины a , а все ее значения внутри интервала полагаются равновероятными. Применительно к градуировочному эксперименту границы значений переменных x, y могут быть найдены по результатам дублирования опытов или на основе экспертных данных.

Постановка задачи

Градуировка измерительной системы в общем случае осуществляется на основе образцового эксперимента $F = \{x_i; y_i^{(1)}; \dots, y_i^{(j)}; \dots, y_i^{(m)}; i = 1, \dots, n\}$, содержащего n опытов и проводимого одновременно для всех рассматриваемых датчиков. При этом одно и то же измеряемое значение x порождает в опыте m показаний различных датчиков. Для решения задачи необходимо для каждого из сенсоров по данным эксперимента найти прямую функцию преобразования $y^{(j)} = f_j(x)$, а затем — обратную к ней $x = f_j^{-1}(y^{(j)})$, $j = 1, \dots, m$.

Простейшая измерительная система предполагает измерение входного сигнала x с помо-

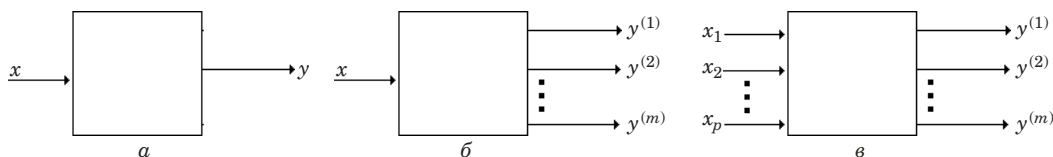


Рис. 1. Однофакторная односенсорная (а), однофакторная мультисенсорная (б), многофакторная мультисенсорная (в) системы

Fig. 1. Single-factor single-sensor (a), single-factor multisensory (b), multi-factor multisensory (c) systems

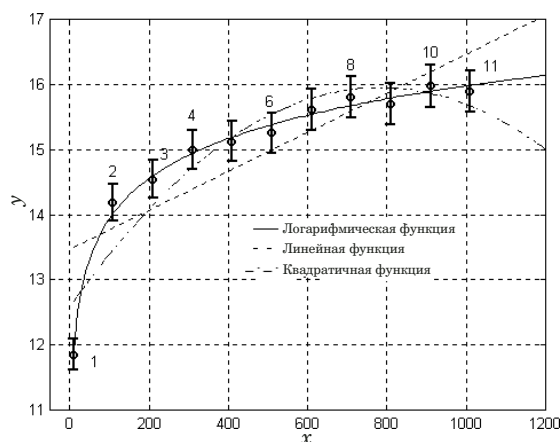


Рис. 2. Интервальное представление результатов эксперимента

Fig. 2. Interval representation of experimental results

щью единственного датчика. При наличии нескольких датчиков в зависимости от числа измеряемых величин измерительные системы разбиваются на два класса: однофакторные и многофакторные системы.

Таким образом, если имеется вектор измеряемых величин $\vec{x}^T = (x_1 \dots x_p)$ и вектор показаний датчиков $\vec{y}^T = (y^{(1)} \dots y^{(m)})$, то при

$p = 1, m = 1$ имеем однофакторную односенсорную систему (ООС);

$p = 1, m > 1$ — однофакторную мультисенсорную систему (ОМС);

$p > 1, m > 1$ — многофакторную мультисенсорную систему (ММС).

Указанные системы схематично изображены на рис. 1.

Задача градуировки многофакторных мультисенсорных систем является наиболее сложной. В этом случае среди m датчиков необходимо выбрать подмножество p датчиков, обеспечивающих наиболее точное предсказание вектора \vec{x} . Составными частями этой задачи явились построение градуировочной характеристики отдельного датчика, предложенное в [14], и решение задачи градуировки однофакторной мультисенсорной системы, на которой и остановимся подробнее в данной работе.

Интервальный подход к решению задачи градуировки однофакторной односенсорной системы

В этом случае необходимо решить задачи пригодности сенсора и исключения сенсоров, нечувствительных к изменению измеряемой величины, а также определения вида сглаживающей функции и ее параметров.

Пусть для единственного датчика в результате градуировочного эксперимента получены интервальные наблюдения, графически представленные на рис. 2.

Тестирование пригодности и выбор вида сглаживающей функции. В рамках интервального анализа любая функция $y = f(x)$, которая проходит через все интервальные наблюдения, считается адекватной интервальным данным и может рассматриваться как возможная сглаживающая кривая. При этом допустима ситуация, когда в координатах $y - x$ через все интервальные наблюдения можно провести горизонтальную прямую. Это означает, что прямая модель имеет вид $y = C$ и показания сенсора не связаны с изменением переменной x .

Таким образом, справедливо следующее утверждение: если существует такая константа $C \in [y_i]$ для любого i -го наблюдения градуировочного эксперимента, то сенсор непригоден для измерения величины x и должен быть отброшен [14]. Такая ситуация могла бы возникнуть (см. рис. 2), если бы градуировочный эксперимент включал только наблюдения с 7 по 11.

Предположим, что условия приведенного утверждения не выполняются, т.е. датчик может быть использован для измерения x . Если имеется несколько функций разного вида $y = f(x)$, которые проходят через все интервальные наблюдения, целесообразно выбирать наиболее простую функцию, например линейную.

Для примера рассмотрим эксперимент, в котором тестировались линейная, квадратичная и логарифмическая функции, для каждой из которых методом наименьших квадратов по средним экспериментальным значениям были рассчитаны подлежащие определению коэффициенты. Из рис. 2 видно, что линейная функция пересекает только четыре интервальных наблюдения из

11, а квадратичная — 9 из 11. Следовательно, обе указанные функции непригодны для сглаживания имеющихся интервальных данных. Логарифмическая кривая проходит через все интервальные наблюдения, т.е. только она в представленном наборе функций является адекватной экспериментальным данным.

Построение интервальной модели сенсора. Технику построения интервальной модели сенсора рассмотрим на примере реальных данных активного градуировочного эксперимента по измерению вязкости ткани (x) с помощью спектрометра (y), представленных на рис. 3. В активном эксперименте переменная x менялась на трех уровнях — 0, 1, 2, абсолютная ошибка установки значения x составляла 0,05. На каждом уровне снимались показания спектрометра. Интервалы значений переменной y определялись по результатам четырехкратного дублирования каждого опыта. Интервальные данные градуировочного эксперимента в этом случае имеют вид

$$[x_1] = [-0,05; 0,05]; [y_1] = [1,85; 1,94];$$

$$[x_2] = [0,95; 1,05]; [y_2] = [1,75; 1,85];$$

$$[x_3] = [1,95; 2,05]; [y_3] = [1,6; 1,7].$$

Полученные интервальные наблюдения показаны в виде белых прямоугольников на рис. 3, а.

Прямая интервальная модель сенсора в данном случае строится с помощью метода наименьших квадратов в виде линейных сплайн-функций, описывающих границы переменной x на трех участках — внутри и вне диапазона экспериментальных значений x . Полученные модели представлены в табл. 1. В ее верхней строке приведены прямая и обратная модели, найденные по средним интервальным значениям x_i^{av} , y_i^{av} . Эти модели используются для точечного предсказания и действуют во всем диапазоне. Для участка № 1 прямые граничные модели $y_{in}^-(x)$, $y_{in}^+(x)$ определены методом наименьших квадратов со-

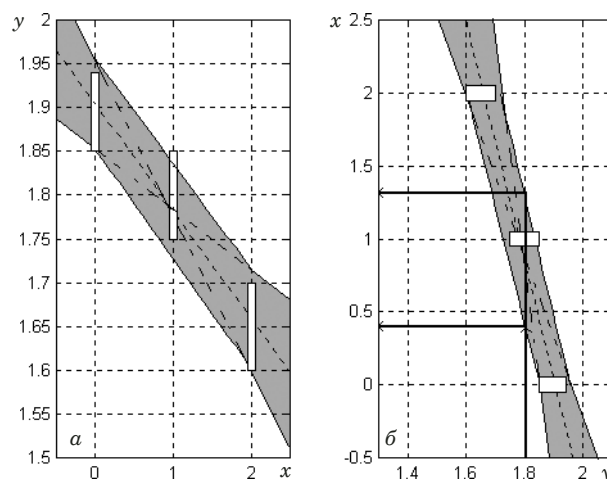


Рис. 3. Прямая (а) и обратная (б) интервальные модели

Fig. 3. Direct (a) and inverse (b) interval models

ответственно по нижним и верхним границам интервальных наблюдений.

Обратные модели $x_{in}^-(y)$, $x_{in}^+(y)$ находятся путем обращения найденных прямых моделей.

На участках № 2 и № 3 прямые интервальные модели $y_{out}^-(x)$, $y_{out}^+(x)$ и обратные от них могут быть рассчитаны аналогично с использованием двух угловых точек, координаты которых представлены в табл. 1. Результирующие прямая и обратная интервальные модели показаны в виде заштрихованного коридора на рис. 3.

Найденные обратные модели позволяют для любого фиксированного значения y определить точечное \bar{x} и интервальное значение измеряемой величины $[x]$. В частности, при $y = 1,8$ имеем $\bar{x} = 0,85$, $[x] \cong [0,42; 1,3]$, при $y = 2$ — $\bar{x} = -0,78$, $[x] \cong [-2,153; -0,28]$. Необходимо отметить, что точечное значение измеряемой величины, найденное по средней модели, может не совпадать с серединой интервалов неопределенности, ошибка измерения может быстро возрастать вне диапазона изменения переменной x в эксперименте.

Таблица 1. Интервальные модели сенсора

Table 1. Interval sensor models

Номер участка	Диапазон	Точки эксперимента	Прямая модель	Обратная модель
		$x_i^{av}, y_i^{av}, i = 1, 2, 3$	$y^{av} = 1,904 - 0,1225x$	$\bar{x} = 15,544 - 8,163y$
1	$0 \leq x \leq 2,$ $1,6 \leq y \leq 1,94$	$x_i^-, y_i^-, i = 1, 2, 3$	$y_{in}^- = 1,852 - 0,125x$	$x_{in}^- = 14,816 - 8y$
		$x_i^+, y_i^+, i = 1, 2, 3$	$y_{in}^+ = 1,956 - 0,12x$	$x_{in}^+ = 16,3 - 8,333y$
2	$x < 0,$ $y > 1,94$	$x_1^+, y_1^+, x_3^-, y_3^-$	$y_{out}^+ = 1,846 - 0,0714x$	$x_{out}^- = 10,89 - 5,588y$
		$x_1^-, y_1^-, x_3^+, y_3^+$	$y_{out}^- = 1,949 - 0,179x$	$x_{out}^+ = 25,85 - 14y$
3	$x > 2,$ $y < 1,6$	$x_1^-, y_1^-, x_3^+, y_3^+$	$y_{out}^- = 1,949 - 0,179x$	$x_{out}^- = 25,85 - 14y$
		$x_1^+, y_1^+, x_3^-, y_3^-$	$y_{out}^+ = 1,846 - 0,0714x$	$x_{out}^+ = 10,89 - 5,588y$

Интервальный подход к решению задачи градуировки однофакторной мультисенсорной системы

Если для градуировки применяется m датчиков, среди которых не оказывается единственно-лучшего, то встает задача использования показаний нескольких датчиков для повышения точности предсказания измеряемой величины. Подобные системы используются, например, при контроле однородности физических полей, а также в целях повышения точности измерений за счет дублирования каждого измерения системой из m датчиков. Таким образом, однофакторные мультисенсорные системы, рассматриваемые ниже, предназначены для измерения одной физической величины x с помощью m различных датчиков. Составная часть данного вопроса — рассмотренная выше задача получения градуировочной характеристики отдельного датчика, которая может быть решена с помощью методов построения прямой и обратной статических характеристик [7].

Допустим, что имеется измерительная система, включающая m сенсоров и предназначенная для измерения единственной величины x . В общем случае сенсоры могут быть основаны на разных физических принципах и иметь разные монотонные функции преобразования $y^{(j)} = f_j(x)$, $j = 1, \dots, m$. Предположим, что в результате предварительного тестирования пригодности датчиков из этой совокупности были исключены сенсоры с нулевой чувствительностью.

Пусть имеются результаты градуировочного эксперимента, представленные в интервальной форме, т.е. $F = \{x_i; [y_i^{(1)}], \dots, [y_i^{(m)}], i = 1, \dots, n\}$. Для градуировки измерительной системы необходимо решить следующие задачи [15]:

- 1) оценить параметры прямых функций m сенсоров $y^{(j)} = f_j(x)$;
- 2) оценить параметры обратных функций m сенсоров $x = f_j^{-1}(y^{(j)})$;
- 3) выбрать наилучшее подмножество сенсоров на основе анализа их точности;
- 4) определить интегральную оценку и коридор ошибок измеряемой величины на основе показаний отобранных сенсоров.

Первые две задачи решаются с использованием методологии, изложенной выше. Наилучшее подмножество сенсоров выбирается согласно следующему алгоритму:

для экспериментальных значений измеряемой величины x_i ($i = 1, \dots, n$) с использованием средних прямых моделей сенсоров вычисляются соответствующие точечные значения $y_i^{(j)av} = f_j^{av}(x_i)$ ($i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m$);

по найденным точечным значениям $y_i^{(j)av}$ с использованием обратных интервальных моде-

лей $x_{in}^-(y_i^{(j)av}), x_{in}^+(y_i^{(j)av})$ для каждого сенсора определяются интервальные значения измеряемой величины $[x_i]_j$ ($i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m$).

Для отбора подмножества датчиков используются следующие утверждения:

датчик № w является наихудшим и может быть исключен из совокупности m сенсоров, если интервал $[x_i]_w$ для любого i -го наблюдения накрывает все интервалы $[x_i]_j, j = 1, \dots, m, j \neq w$;

датчик № v является наилучшим и может быть оставлен в качестве единственного в совокупности m сенсоров, если интервал $[x_i]_v$ для любого i -го наблюдения вложен во все интервалы $[x_i]_j, j = 1, \dots, m, v \neq j$; в этом случае мультисенсорная система вырождается в односенсорную систему, рассмотренную выше.

Все сенсоры в отобранном подмножестве являются равноценными и в любой i -й точке измерения их интервальные оценки $[x_i]_j$ пересекаются.

Допустим, что функции преобразования датчиков известны и задаются в виде

$$y^{(j)} = f_j(x), j = 1, \dots, m. \quad (1)$$

Предполагается, что получены n измеренных значений $y_i^{(j)}$ и их интервалы неопределенности, т.е. имеются совокупности значений x_j и интервальных показаний датчиков:

$$\{x_i: [y_i^{(1)}], \dots, [y_i^{(m)}], i = 1, \dots, n\}, \quad (2)$$

где x_i — значение входной величины в i -м наблюдении; $[y_i^{(j)}]$ — интервальное значение на выходе j -го сенсора в этом же наблюдении.

Решение указанных задач основано на предположении, что каждый интервал неопределенности $[y_i^{(j)}]$ достоверно содержит неизвестное истинное значение выходной величины в данном опыте, т.е. выполняется условие

$$[y_i^{(k)}] \cap [y_i^{(l)}] \neq \emptyset, \forall k, l; \forall i = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Отсюда следует, что интервальные показания двух любых датчиков, полученные при одном и том же значении x_i , пересекаются, причем это условие должно выполняться для всех n наблюдений. Если для некоторого датчика в каком-то наблюдении условие (3) не выполняется, то имеет место выброс либо интервал для данного датчика указан неверно, т.е. значение ширины интервала неопределенности занижено.

При этом «наилучшим», т.е. наиболее точным, называется датчик с номером p , для которого выполняется условие

$$[y_i^{(p)}] \subset [y_i^{(j)}],$$

$$\forall i = 1, \dots, n; \forall j = 1, \dots, m, j \neq p, \quad (4)$$

которое означает, что все интервальные наблюдения точного сенсора вложены в соответствующие интервалы остальных сенсоров.

«Наихудшим», т.е. наименее точным, называется такой датчик с номером w , для которого выполняется условие

$$[y_i^{(j)}] \subset [y_i^{(w)}], \forall i = 1, \dots, n; \\ \forall j = 1, \dots, m, j \neq w. \quad (5)$$

Условие (5) означает, что в любом наблюдении интервал наихудшего сенсора целиком накрывает интервалы всех остальных сенсоров.

Все сенсоры подмножества S , включающего k сенсоров, считаются эквивалентными по точности, если внутри исследуемого подмножества не существует наилучшего и наихудшего сенсора.

При любом подходе необходимо использовать приводимые ниже утверждения, определяющие связь между ошибками в прямой и обратной зависимостях.

Утверждение 1. Пусть для выбранного датчика, описываемого прямой зависимостью $y = f(x)$, получены данные градуировочного эксперимента $(x_i, [y_i], i = 1, \dots, n)$, где $[y_i] = [y_i^-; y_i^+]$ — интервал неопределенности истинного значения выходной переменной в опыте, y_i^- и y_i^+ — нижняя и верхняя границы интервала.

Пусть $\hat{f}(x)$ означает любую оценку прямой функции $f(x)$ такую, что $\hat{f}(x)$ проходит через все интервальные наблюдения.

Тогда справедливо неравенство

$$|f(x) - \hat{f}(x)| \leq \max(y_i^+ - y_i^-), i = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Справедливость выражения (6) вытекает из следующего факта: если неравенство не выполняется, то кривая $\hat{f}(x)$ лежит по крайней мере вне одного интервального наблюдения, имеющего максимальную ширину, что противоречит условию, наложенному на оценку $\hat{f}(x)$.

Утверждение 2. Пусть $x = \varphi(y)$ означает истинную градуировочную характеристику, т.е. $\varphi(y) = f^{-1}(y)$ является функцией, обратной от $f(x)$.

Пусть для прямой зависимости $y = f(x)$ по интервальным данным эксперимента найдена оценка $\hat{f}(x)$ и ее коридор ошибок $[f^+(x); f^-(x)]$, который гарантированно содержит истинную функцию $f(x)$.

Тогда для фиксированной точки x справедливо приближенное равенство

$$\Delta x \cong \frac{1}{|\hat{f}'(x)|} \Delta y, \quad (7)$$

где $f^+(x) - f^-(x)$ — ширина коридора ошибок прямой зависимости в точке x ; Δx — ширина коридора ошибок обратной зависимости в текущей точке; $\hat{f}'(x)$ — производная от $\hat{f}(x)$ по x . В метрологии ошибкой Δy обычно называется не ширина, а полуширина интервала неопределенности, однако здесь оставлено это обозначение, чтобы не включать во все формулы множитель 0,5.

Приведенное утверждение позволяет оценить ошибку обратной зависимости как функцию ширины интервальных наблюдений [16]. В частности, если прямая зависимость — линейная функция, т.е.

$$f(x) = a_1 + a_2 x,$$

то по формуле (7) получаем выражение для абсолютной ошибки градуировочной характеристики в виде

$$\Delta x \cong \frac{1}{|a_2|} \Delta y. \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что величина ошибки Δx обратно пропорциональна коэффициенту a_2 , который задает наклон линейной функции. Чем круче наклон прямой, тем меньше ошибка предсказания, и наоборот. Если коэффициент a_2 равен единице, то ошибки по x и y совпадают.

Решение задачи выбора единственного датчика

С учетом зависимости (8) между ошибкой предсказания и характеристиками датчика выбор единственного датчика из m заданных требует анализа ошибок измерений и изменения производных функций преобразования датчиков. В общем случае задача может не иметь решения, однако при определенных условиях единственный датчик выбирают на основе следующего утверждения.

Утверждение 3. Пусть имеется набор датчиков с линейными функциями преобразования и постоянными ограниченными по величине ошибками измерений.

Пусть по результатам градуировочного эксперимента определены оценки коэффициентов $\hat{a}_2^{(j)}$ ($j = 1, \dots, m$) в линейных моделях датчиков.

Тогда датчик с номером k является наилучшим среди m заданных, если в каждой точке его

градуировочного эксперимента выполняется неравенство

$$\Delta x_i^{(k)} \leq \Delta x_i^{(j)}, \forall j = 1, \dots, m, \forall i = 1, \dots, n.$$

Приведенное неравенство может быть записано в виде двух эквивалентных условий:

$$\frac{\Delta y_i^{(k)}}{|\hat{a}_2^{(k)}|} \leq \frac{\Delta y_i^{(j)}}{|\hat{a}_2^{(j)}|},$$

$$\forall j = 1, \dots, m, \forall i = 1, \dots, n, \quad (9a)$$

$$\frac{|\hat{a}_2^{(j)}|}{|\hat{a}_2^{(k)}|} \leq \frac{\Delta y_i^{(j)}}{\Delta y_i^{(k)}},$$

$$\forall l = 1, \dots, m, (l \neq k), \forall i = 1, \dots, n. \quad (9b)$$

Выражение (9), полученное с использованием (8), означает, что датчик с номером k является наилучшим среди m заданных, если его ошибка предсказания $\Delta x_i^{(k)}$ в любой точке меньше соответствующей ошибки любого другого датчика, т.е. его интервальные предсказания измеряемой величины вложены в интервалы остальных сенсоров.

Из (9a) и (9b) легко заключить, что при одинаковых ошибках измерений для всех датчиков лучшим является датчик с наибольшей крутизной характеристики, т.е. с наибольшим коэффициентом $\hat{a}_2^{(j)}$. При одинаковой крутизне функции преобразования датчиков лучшим будет датчик с наименьшими ошибками измерения. Очевидно, что такой датчик обеспечивает наибольшую точность предсказания по сравнению с другими дат-

чиками, а поэтому должен быть выбран для предсказания измеренной величины [15].

Для примера рассмотрим описанный в [1] контролируемый эксперимент по исследованию возможностей измерения вязкости ткани с помощью спектрометра и гониофотометра. Согласно условиям эксперимента на куски ткани пульверизатором наносили красящий пигмент различной концентрации. Затем каждому окрашенному образцу придавали определенное значение вязкости путем изменения времени сушки образца в камере. Контролируемую переменную меняли на трех уровнях — 30, 33, и 36 с. При обработке использовали нормированные значения уровней обеих измеряемых величин, которые составляли соответственно 0, 1, 2. Всего было проведено 36 опытов, т.е. на каждом уровне проводили по 12 измерений, которые можно рассматривать как параллельные опыты. Характеристики каждого образца измеряли с помощью спектрометра при трех разных углах падающего света, что дало отклики $y^{(1)}$, $y^{(2)}$, $y^{(3)}$, отклик $y^{(4)}$ определяли для прямого угла падения. Гониофотометр измерял амплитуду пика (отклик $y^{(5)}$) и полосу частот (отклик $y^{(6)}$).

Рассмотрим задачу выбора наилучшего датчика для измерения вязкости среди шести возможных. Для этого исследуем зависимости шести откликов $y^{(j)}$ от времени сушки x по данным эксперимента, содержащего 36 опытов.

Для использования формулы (8) для откликов в каждом опыте определяли средние значения и по ним рассчитывали коэффициенты линейных моделей

$$y^{(j)} = a_1 + a_2 x.$$

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных данных

Table 2. Results of processing experimental data

i	Среднее \bar{y}_i	Ошибка Δy_i	Ошибка Δx_i	i	Среднее \bar{y}_i	Ошибка Δy_i	Ошибка Δx_i
Прямая модель сенсора № 1: $y^{(1)} = 1,87 - 0,115x$				Прямая модель сенсора № 2: $y^{(2)} = 34,62 - 4,925x$			
1	1,855	0,085	0,739	1	34,05	2,75	0,558
2	1,785	0,105	0,913	2	30,85	2,15	0,436
3	1,625	0,125	1,087	3	24,20	3,60	0,731
Прямая модель сенсора № 3: $y^{(3)} = 74,33 - 4,9x$				Прямая модель сенсора № 4: $y^{(4)} = 39,67 - 1,65x$			
1	73,75	3,25	0,6633	1	39,43	1,50	0,91
2	70,60	2,6	0,5306	2	38,50	1,33	0,80
3	63,95	3,95	0,8061	3	36,12	2,03	1,22
Прямая модель сенсора № 5: $y^{(5)} = 101,4 - 8,12x$				Прямая модель сенсора № 6: $y^{(6)} = 19,66 + 0,55x$			
1	98,5	15,50	1,91	1	19,65	2,15	3,91
2	99,2	7,75	0,95	2	20,25	2,25	4,09
3	82,2	11,25	1,38	3	20,75	1,75	3,18

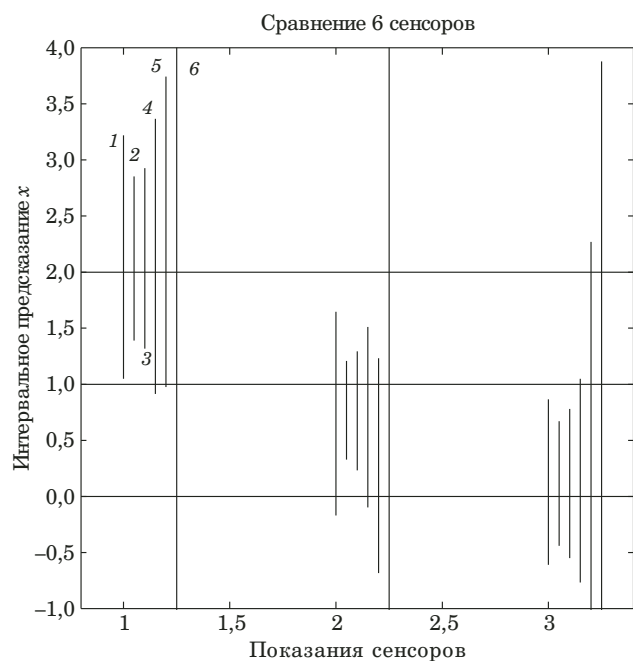


Рис. 4. Интервалы неопределенности предсказанных входных значений для сенсоров № 1 – № 6

Fig. 4. Uncertainty intervals of predicted input values (sensors 1 – 6)

В каждом опыте находили ошибку Δy_i как полуразность максимального и минимального значений отклика в данном опыте. Затем по формуле (8) рассчитывали ошибку предсказания Δx_i . Полученные результаты представлены в табл. 2.

На рис. 4 приведены интервалы неопределенности $[x_i^{(j)}] = \bar{x}_i^{(j)} \pm \Delta x_i^{(k)}$ предсказанных нормированных значений вязкости в трех опытах. Нормированные истинные значения переменной x в этих опытах составили соответственно 0, 1, 2. Данные 1 – 6 для сенсоров на рис. 4 соответствуют их номерам — № 1 – № 6. Как видно, самые широкие интервалы получены во всех опытах для сенсора № 6, а следовательно, он может быть отброшен как заведомо непригодный. Поскольку показания сенсоров измеряются в разном масштабе, по горизонтальной оси отложены их нормированные значения.

Применяя формулу (9) для приведенных данных, получим, что наилучшим датчиком для измерения вязкости является сенсор № 2, поскольку он обеспечивает наименьшие ошибки предсказания. Это проявляется в том (см. рис. 4), что интервалы неопределенности сенсора № 2 вложены в интервалы остальных датчиков.

Для выбранного сенсора построена градуировочная характеристика. Информация о границах значений выходной величины y в каждом опыте получена на основании достаточно большого (12 параллельных измерений), но все-таки ограниченного числа опытов. По этой причине для обес-

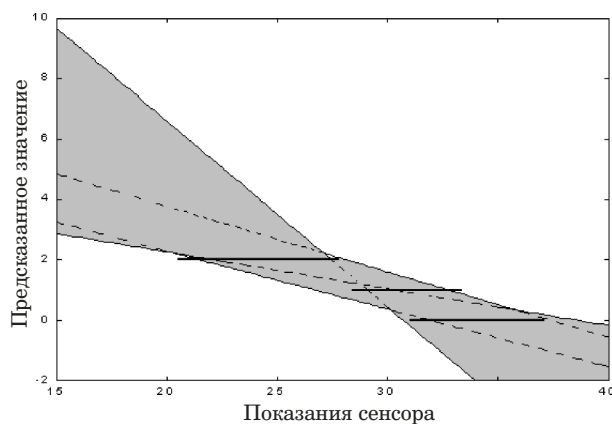


Рис. 5. Коридор ошибок предсказанного значения измеряемой величины

Fig. 5. Corridor of errors of the predicted value of the measured quantity

печения гарантированных результатов абсолютные ошибки измерения были округлены в большую сторону и составили: $\Delta y^{(1)} = 3$; $\Delta y^{(2)} = 2,5$; $\Delta y^{(3)} = 3,6$. В результате сформированы интервальные данные градуировочного эксперимента:

$$x_1 = 0, [y^{(1)}] = [31, 37];$$

$$x_2 = 1, [y^{(2)}] = [28,35, 33,35];$$

$$x_3 = 2, [y^{(3)}] = [20,6, 27,8].$$

Переменная y принимает любые значения внутри интервалов, поэтому формально можно образовать бесчисленное множество возможных экспериментов с тремя опытами, фиксируя в каждом таком эксперименте переменную y на разных значениях внутри интервалов.

Если каждый раз рассчитать оценки коэффициентов прямой модели второго датчика

$$y^{(2)} = a_1^{(2)} + a_2^{(2)} x,$$

то их совокупность образует множество всех моделей, которые можно провести через интервальные наблюдения. В [16] показано, что это множество является выпуклым многогранником. Коридор ошибок для предсказанного значения измеряемой величины x приведен на рис. 5.

Усреднение показаний датчиков

Если среди m заданных датчиков не оказывается единственного лучшего датчика, то встает задача использования показаний нескольких датчиков для повышения точности предсказания измеряемой величины [17].

Рассмотрим ее при следующих допущениях:

имеется m датчиков, которые градуировались на основе одного и того же эксперимента

$$\{x_i: [y_i^{(1)}], \dots, [y_i^{(m)}], i = 1, \dots, n\}, \quad (10)$$

содержащего n значений измеряемой величины x и $n \times m$ матрицу интервальных показаний датчиков;

для каждого датчика построены интервальные градуировочные характеристики и определен их коридор ошибок, т.е. имеется набор m интервальных функций вида

$$[x]_i = [f_j^{-1}(y^{(j)})] = [\varphi_j^-(y^{(j)})] = [\varphi_j^-(y^{(j)}); \varphi_j^+(y^{(j)})], \quad (11)$$

$$j = 1, \dots, m,$$

где $[x]_i$ — интервальное предсказанное значение измеряемой величины; $\varphi_j^-(y^{(j)})$; $\varphi_j^+(y^{(j)})$ — нижняя и верхняя границы предсказанного значения для j -го датчика;

все градуировочные характеристики накрывают диапазон изменения измеряемой величины $x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$.

Предсказание измеряемой величины x осуществляется на основе n интервальных оценок $[x]_i$ ($i = 1, \dots, n$), полученных с помощью интервальных градуировочных характеристик $[\varphi_j^-(y^{(j)})]$, путем подстановки в них показаний датчиков. Следовательно, при текущем измерении величины x системой m датчиков с использованием формулы (7) будут получены интервальные предсказанные значения измеряемой величины

$$[x]_1, [x]_2, \dots, [x]_j, \dots, [x]_m.$$

Предполагается, что при любом фиксированном значении измеряемой величины интервальные предсказанные значения пересекаются, т.е. для любой пары датчиков справедливо условие

$$[x]_j \cap [x]_l \neq \emptyset, \forall j, l = 1, \dots, m. \quad (12)$$

Если для некоторого датчика условие (12) не выполняется, то его показание не должно учитываться при нахождении интегральной оценки.

При интегрировании информации, полученной от разных датчиков, могут быть использованы различные определения интервального среднего. Среднее арифметическое интервалов определяется по формуле

$$[x]_{av} = [\bar{x}_{av}^-; \bar{x}_{av}^+] = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m [x]_j, \quad (13)$$

где границы \bar{x}_{av}^- ; \bar{x}_{av}^+ среднего арифметического интервалов рассчитываются по правилам интервальной арифметики как

$$\bar{x}_{av}^- = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m x_j^-, \quad \bar{x}_{av}^+ = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m x_j^+. \quad (14)$$

Каждый интервал можно выразить через его среднее значение \bar{x} и ошибку Δx , т.е. применительно к рассматриваемому случаю можно записать

$$[x]_j = [\bar{x}_j - \Delta x_j; \bar{x}_j + \Delta x_j];$$

$$[x]_{av} = [\bar{x}_{av} - \Delta x_{av}; \bar{x}_{av} + \Delta x_{av}],$$

где

$$\bar{x}_{av} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \bar{x}_j; \quad \Delta x_{av} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \Delta x_j. \quad (15)$$

Следовательно, точечное среднее интервала $[x]_{av}$ определяется как среднее арифметическое точечных средних значений интервалов $[x]_j$, а его ошибка — как среднее арифметическое ошибок Δx_j . Введенное определение близко к статистическому среднему, однако формула (13) совместно с формулой (15) позволяет определить не только точечное значение среднего, но и его ошибку. В общем случае формула применима для любых интервалов, в том числе и непересекающихся.

Среднее взвешенное интервалов. Его целесообразно применять, если имеется дополнительная информация о достоверности показаний датчиков, включая их точность, надежность, характер зависимости — линейная, нелинейная и т.п. В этом случае вместо формулы (14) лучше использовать формулу средневзвешенного

$$[x]_{av}^w = \sum_{j=1}^m \alpha_j [x]_j, \quad \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1, \quad (16)$$

где веса α_j отражают степень достоверности показания соответствующего датчика.

Пересечение интервалов. Если принять, что одно и то же измеряемое значение гарантированно лежит внутри каждого интервала $[x]_j$, то очевидно, что оно должно принадлежать их пересечению. Такой подход позволяет ввести следующую интегральную оценку измеряемого значения с использованием показаний m датчиков:

$$[x]_{\cap} = \bigcap_{j=1}^m [x]_j. \quad (17)$$

Из формулы (17) непосредственно следуют два очевидных свойства:

если в некоторой точке измерения интервальные предсказания j -го датчика вложены в интервалы предсказания остальных датчиков, то в этой точке значение интервального среднего $[x]_{\cap}$ совпадает с $[x]_j$;

если в некоторой точке измерения интервальные предсказания j -го датчика накрывают интервалы предсказания остальных датчиков, то он не оказывает влияния на значение интервального среднего $[x]_{\cap}$ в этой точке измерения.

Пересечение интервалов с заданным уровнем. На практике возможны случаи, когда область пересечения интервалов очень узкая, например, когда они соприкасаются только «хвостами». Тогда условие о том, что истинное среднее лежит на пересечении интервалов, может оказаться неприемлемым, так как есть подозрение, что интервалы неопределенности были заданы неверно. В этих случаях возможно введение дополнительного требования при нахождении интервального среднего в виде

$$\bar{x}_j \in [x]_{\cap}, (\forall j = 1, \dots, m). \quad (18)$$

Это условие означает, что датчик включается в формулу (17), если точечное среднее его интервала принадлежит пересечению остальных интервалов. При последовательной процедуре расчета по формуле (17) с учетом этого требования результат зависит от того, в каком порядке пронумерованы датчики при последовательном нахождении области пересечения. В зависимости от их нумерации пересечения в формуле (17) будут образовывать различные наборы датчиков. Процедуру можно сделать регулярной, если при нумерации датчиков предварительно проранжировать их в соответствии с приоритетами.

При отсутствии приоритетов возможно использование критерия «пересечение большинства». В этом случае в формуле (17) используется набор с максимальным количеством датчиков, которые удовлетворяют условию (18). Проверка требования (18) может быть полезной также на стадии предварительного анализа достоверности предсказанных значений.

Приведенные оценки обеспечивают разную степень достоверности полученных интервальных измерений. Очевидно, что наиболее широкую область дает объединение интервалов $[x]_{\cup}$, а наиболее узкую — пересечение интервалов, т.е. оценка $[x]_{\cap}$.

Можно показать, что при отсутствии систематической составляющей ошибки эксперимента оценка $[x]_{\cap}$ стремится к истинному значению измеряемой величины при увеличении числа опытов эксперимента n [12].

Для иллюстрации принципа отбора сенсоров используем реальные данные эксперимента [1]

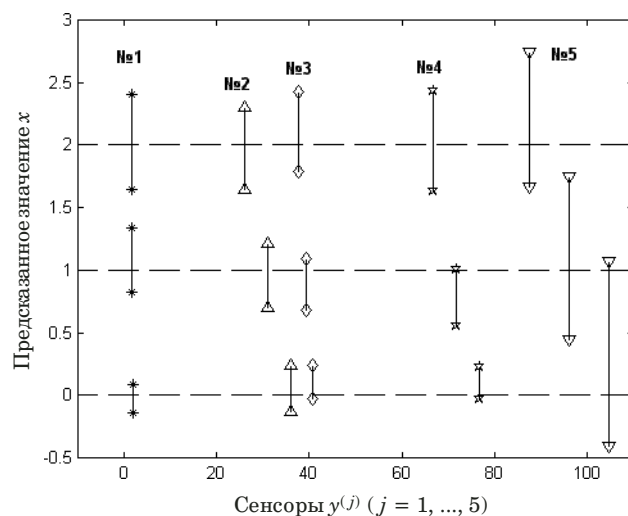


Рис. 6. Интервальные значения сенсоров

Fig. 6. Interval values of sensors

по измерению вязкости ткани x , которая в эксперименте менялась на трех уровнях — 0, 1, 2. Характеристики каждого образца ткани измерялись с помощью спектрометра при четырех разных углах падающего света (сенсоры $y^{(1)}, y^{(2)}, y^{(3)}, y^{(4)}$) и гониофотометра (сенсор $y^{(5)}$), который измерял амплитуду пика.

Для всех датчиков с помощью изложенной методики получены обратные интервальные модели вида в соответствии с вышеприведенными соотношениями и рассчитаны предсказанные интервальные значения измеряемой величины x для средних значений сенсоров $y^{(j)}$ в трех опытах калибровочного эксперимента. Полученные результаты представлены на рис. 6. Здесь по горизонтальной оси в виде вертикальных линий отложены найденные по обратным моделям вида интервальные значения пяти сенсоров, отмеченные разными маркерами и соответствующие трем уровням (0, 1, 2) изменения контролируемой переменной.

Визуальный анализ показывает, что сенсор № 5 является наихудшим и может быть исключен из рассмотрения, так как он накрывает все остальные интервальные оценки. Остальные сенсоры равноценны. Полученные интегральные оценки для «измеренного» значения $x = 1$ составили: $[x]_{\cap} = [0,82; 1,01]$; $[\bar{x}] = [0,64; 1,27]$, $[x]_{\cup} = [0,44; 1,75]$.

Определение интегральной оценки и коридора ошибок измеряемой величины на основе показаний отобранных сенсоров

Вычисление интервального среднего по любой из приведенных выше формул выполняется непосредственно в ходе измерения по мере полу-

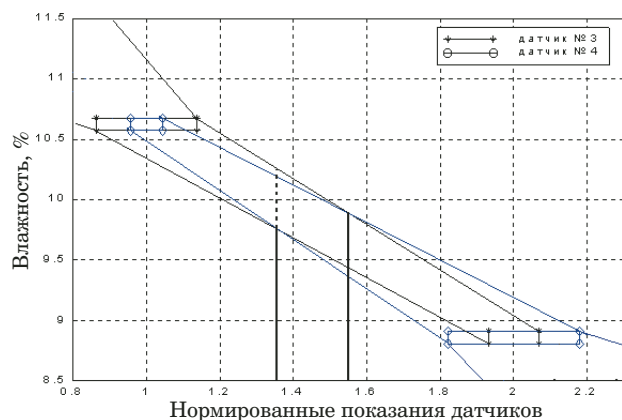


Рис. 7. Результаты расчета по моделям датчиков № 3 и № 4

Fig. 7. Calculation results for sensor models Nos. 3 and 4

чения показаний сенсоров. В ряде случаев, например, когда отдельные датчики являются наилучшими в определенном диапазоне, процедуру можно упростить, используя сплайн-аппроксимацию общей градуировочной характеристики.

Пусть диапазон изменения измеряемой величины $x_{\min} \leq x \leq x_{\max}$ можно разбить на ряд участков таким образом, что в каждом из них наилучшим является единственный датчик. Тогда градуировочную характеристику представим в виде сплайн-функции. Для двух датчиков ее можно записать в виде

$$[x] = \begin{cases} [\varphi_1(y_1)], & x_{\min} \leq x \leq x_1, \\ [\varphi_2(y_2)], & x_1 \leq x \leq x_{\max}. \end{cases} \quad (19)$$

Как видно из формулы (19), в диапазоне $x_{\min} \leq x \leq x_1$ наилучшим является первый датчик, который и используется для интервального предсказания x , тогда как в диапазоне $x_1 \leq x \leq x_{\max}$ наилучший — второй датчик. Очевидно, что при наличии m датчиков, каждый из которых является лучшим в своем диапазоне, градуировочная характеристика будет состоять из m отрезков. Преимущество представления градуировочной характеристики в виде сплайн-функции заключается в том, что в каждом текущем измерении используется только одна функция и не требуется вычисления интервального среднего. Однако

на практике такое представление не всегда возможно.

В качестве примера используем данные по измерению влажности пшеницы с помощью четырех датчиков инфракрасного излучения ($y^{(1)}, y^{(2)}, y^{(3)}, y^{(4)}$), приведенные в [1]. Для решения задачи проведен неконтролируемый эксперимент $\{x_i; y_i^{(1)}, y_i^{(2)}, y_i^{(3)}, y_i^{(4)}, i = 1, \dots, 21\}$, который содержал 21 опыт. В результате получены модели

$$y^{(1)} = 378,37 - 2,03x, \quad y^{(2)} = 142,99 - 4,06x;$$

$$y^{(3)} = 327,32 - 25,75x, \quad y^{(4)} = 457,24 - 23,73x,$$

все коэффициенты которых значимы и имеют параметры, представленные в табл. 3.

Анализ точечных моделей с учетом формулы (9а) показал, что ошибки предсказания моделей для переменных $y^{(1)}$ и $y^{(2)}$ превышают ошибки моделей для датчиков $y^{(3)}$ и $y^{(4)}$, которые и были оставлены для дальнейшего исследования.

С учетом линейности моделей для последующего анализа оставлены две крайние точки эксперимента и заданы ошибка по переменной $\Delta x = 0,1$ и ошибки по переменным $y^{(3)}$ и $y^{(4)}$, равные максимальным ошибкам предсказания точечных моделей. Результирующие интервальные данные представлены в табл. 4.

Для обеспечения одинакового диапазона изменения переменных проведена нормировка переменных $y^{(3)}$ и $y^{(4)}$ по формуле

$$y_n = \frac{y - c}{s}, \quad c = 2y_{\min} - y_{\max}, \quad s = y_{\max} - y_{\min}, \quad (20)$$

где константы c и s вычислялись по средним интервальным значениям показаний датчиков в двух опытах. Указанная нормировка обеспечивает одинаковый диапазон изменения переменных, а именно: если $y = y_{\min}$, то $y_n = 1$; если $y = y_{\max}$, то $y_n = 2$. Это позволяет отобразить нормированные показания датчиков на одном графике.

По двум интервальным точкам построены модели предсказания для датчиков № 3 и № 4. В пределах диапазона изменения переменных в эксперименте эти модели задают границы коридора ошибок градуировочной характеристики. Результаты расчетов представлены на рис. 7, где прямоугольниками показаны интервальные наблюдения, представленные в табл. 4. Видно, что

Таблица 3. Параметры моделей

Table 3. Parameters of the models

Параметр	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4
Коэффициент множественной корреляции	0,18	0,28	0,97	0,99
Максимальная ошибка предсказания y	9,4080	10,8699	6,7477	3,7309
Максимальная ошибка предсказания x	-4,6343	-2,6765	-0,2620	-0,1572

высота прямоугольников в обоих опытах одинакова, что соответствует одинаковой ошибке переменной x в опытах. Для датчика № 3 ошибка первого опыта больше, чем ошибка второго, для датчика № 4 ситуация обратная.

Методом интервального анализа по двум интервальным наблюдениям построены интервальные градуировочные характеристики каждого датчика:

датчик № 3 —

$$11,99 - 1,65y^{(3)} \leq x \leq 12,82 - 1,89y^{(3)};$$

датчик № 4 —

$$12,51 - 2,03y^{(4)} \leq x \leq 12,29 - 1,55y^{(4)}.$$

Из рис. 7 видно, что нижние и верхние границы пересекаются. При этом точки пересечения прямых определяются через коэффициенты моделей как

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -a_2^{(3)} \\ 1 & -a_2^{(4)} \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} a_1^{(3)} \\ a_1^{(4)} \end{pmatrix}.$$

Координаты точек пересечения составляют: для нижних границ — ($x = 9,7584$; $y = 1,3553$), для верхних границ — ($x = 9,8584$; $y = 1,5670$). Указанные точки разбивают нормированный диапазон $1 \leq y \leq 2$ изменения переменных $y^{(3)}$ и $y^{(4)}$ на три участка:

$1 \leq y \leq 1,355$, где датчик № 4 имеет меньшую ошибку предсказания, чем датчик № 3;

$1,355 \leq y \leq 1,567$, где интервальные показания датчиков пересекаются;

$1,567 \leq y \leq 2$, где датчик № 3 лучше датчика № 4.

Это дает основания записать интегральную градуировочную характеристику сплайн-функции, состоящей из трех участков:

$$12,51 - 2,03y^{(4)} \leq x \leq 12,29 - 1,55y^{(4)} \\ \text{при } 1 \leq y \leq 1,355;$$

$$11,99 - 1,65y^{(3)} \leq x \leq 12,29 - 1,55y^{(4)} \\ \text{при } 1,355 \leq y \leq 1,567;$$

$$11,99 - 1,65y^{(3)} \leq x \leq 12,82 - 1,89y^{(3)} \\ \text{при } 1,567 \leq y \leq 2.$$

Границы среднего участка построены с применением правила усреднения интервальных оценок по формуле (17). Точечные предсказанные значения измеряемой величины могут быть определены как полусуммы границ соответствующих коридоров. Вне этого диапазона границы определяются прямыми, проведенными через другие угловые точки интервальных измерений.

Таблица 4. Интервальные данные эксперимента

Table 4. Interval data of the experiment

Номер опыта	x	$y^{(3)}$	$y^{(4)}$
1	[8,8, 8,9]	[97, 106]	[204, 207]
2	[10,5, 10,6]	[45, 58]	[240, 255]

Заключение

Изложен подход к решению задачи построения градуировочной характеристики в предположении, что все переменные в ходе эксперимента измеряются неточно и результаты градуировочного эксперимента представляются в интервальной форме.

С использованием данного подхода рассмотрена задача анализа однофакторных мультисенсорных систем в предположении, что ошибки градуировочного эксперимента ограничены по величине. Как составная ее часть кратко рассмотрена задача построения градуировочной характеристики отдельного датчика, которая может быть решена с помощью методов построения прямой и обратной статических характеристик.

В результате проведенных исследований разработаны:

новый подход к анализу интервальных данных на выходе однофакторных мультисенсорных систем, который на множестве заданных датчиков позволяет решить задачи отбраковки заведомо непригодных датчиков и выбора наилучшего датчика;

процедура построения градуировочной характеристики в виде сплайн-функции, интегрирующей показания нескольких отобранных датчиков при отсутствии наилучшего из них.

Предложены различные оценки, позволяющие интегрировать информацию от разных датчиков:

среднее арифметическое интервалов, позволяющее определить не только точечное значение среднего, но и его ошибку, применимое для любых интервалов, в том числе и непересекающихся;

среднее взвешенное интервалов, позволяющее использовать априорную информацию о достоверности показаний датчиков (точность, надежность, характер зависимости и т.п.);

пересечение интервалов, стремящееся к истинному значению измеряемой величины при увеличении числа опытов;

пересечение интервалов с заданным уровнем, которое применимо, если область пересечения интервалов ошибки измерения очень узкая и может быть полезной на стадии предварительного анализа достоверности предсказанных значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brown P. J.** Multivariate calibration / J. R. Statist. Soc. B. 1982. Vol. 44. N 3. P. 86 – 94.
2. **Smith L., Corbett M.** Measuring Marathon courses: An application of statistical calibration theory / Appl. Statist. 1987. Vol. 36. N 3. P. 283 – 295.
3. **Иванников Д. А., Фомичев Е. Н.** Основы метрологии и организации метрологического контроля. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного технического университета, 2001. — 316 с.
4. **Лабутин С. А.** Статистические модели и методы в измерительных задачах. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного технического университета, 2000. — 115 с.
5. **Сирая Т. Н., Грановский В. А.** Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. — М.: Энергоатом, 1990. — 236 с.
6. **Новицкий П. В., Зограф И. А.** Оценка погрешностей результатов измерений. — Л.: Энергоатомиздат, 1991. — 304 с.
7. **Скибицкий Н. В.** Построение прямых и обратных статических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 87 – 93.
8. **Скибицкий Н. В.** Применение интервального подхода к построению статических характеристик объекта / Вестник МЭИ. 2020. № 1. С. 89 – 96.
9. **Moore R. E.** Interval Analysis, Englewood cliffs. — New York: Prentice-Hall, 1966. — 390 p.
10. **Алефельд Г. Ш., Херцберг Ю.** Введения в интервальные вычисления. — М.: Мир, 1987. — 370 с.
11. **Воцинин А. П.** Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 118 – 126.
12. **Орлов А. И.** Статистика интервальных данных (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 3. С. 61 – 69.
13. **Шарый С. П.** Конечномерный интервальный анализ. — М.: Издательство «XYZ», 2013. — 606 с.
14. **Воцинин А. П., Скибицкий Н. В.** Интервальный метод калибровки / Датчики и системы. 2000. № 9. С. 52 – 60.
15. **Voschinin A., Skibitski N.** Interval model of multisensor system / Proceeding of the Second International Workshop on Intelligent Data Acquisition and Computing Systems: Technology and Applications. — Lviv, 2003. P. 253 – 255.
16. **Воцинин А. П., Скибицкий Н. В.** Интервальный подход к анализу однофакторных мультисенсорных систем / Датчики и системы. 2006. № 4. С. 2 – 7.
17. **Скибицкий Н. В.** Особенности решения задачи калибровки с использованием интервального подхода. Труды Международной конференции «Информационные средства и технологии». Т. 2. — М.: Янус-К, 2004. С. 198 – 201.

REFERENCES

1. **Brown P. J.** Multivariate calibration / J. R. Statist. Soc. B. 1982. Vol. 44. N 3. P. 86 – 94.
2. **Smith L., Corbett M.** Measuring Marathon courses: An application of statistical calibration theory / Appl. Statist. 1987. Vol. 36. N 3. P. 283 – 295.
3. **Ivannikov D. A., Fomichev E. N.** Fundamentals of metrology and organization of metrological control. — Nizhny Novgorod: Publishing house of Nizhny Novgorod State Technical University, 2001. — 316 p. [in Russian].
4. **Labutin S. A.** Statistical models and methods in measurement problems. — Nizhny Novgorod: Publishing house of Nizhny Novgorod State Technical University, 2000. — 115 p. [in Russian].
5. **Siraya T. N., Granovskiy V. A.** Methods for processing experimental data during measurements. — Moscow: Energoatom, 1990. — 236 p. [in Russian].
6. **Novitskiy P. V., Zograf I. A.** Error estimation of measurement results. — Leningrad: Energoatomizdat, 1991. — 304 p. [in Russian].
7. **Skibitskiy N. V.** Construction of direct and inverse static characteristics of objects by interval data / Ind. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 1. P. 87 – 93 [in Russian].
8. **Skibitskiy N. V.** The application of the interval approach to the construction of the static characteristics of the object / Vestn. MEI. 2020. N 1. P. 89 – 96 [in Russian].
9. **Moore R. E.** Interval Analysis, Englewood cliffs. — New York: Prentice-Hall, 1966. — 390 p.
10. **Alefeld G. S., Herzberg Yu.** Introductions to interval calculations. — Moscow: Mir, 1987. — 370 p. [Russian translation].
11. **Vochinin A. P.** Interval analysis of data: development and prospects / Ind. Lab. Mater. Diagn. 2002. Vol. 68. N 1. P. 118 – 126 [in Russian].
12. **Orlov A. I.** Interval data statistics (summary article) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2015. Vol. 81. N 3. P. 61 – 69 [in Russian].
13. **Sharyy S. P.** Finite-dimensional interval analysis. — M.: Publishing house “XYZ”, 2013. — 606 p. [in Russian].
14. **Voshchinin A. P., Skibitskiy N. V.** Interval calibration method / Sensors and systems. 2000. N 9. P. 52 – 60 [in Russian].
15. **Voschinin A., Skibitski N.** Interval model of multisensor system / Proceeding of the Second International Workshop on Intelligent Data Acquisition and Computing Systems: Technology and Applications. — Lviv, 2003. P. 253 – 255.
16. **Voshchinin A. P., Skibitskiy N. V.** Interval approach to the analysis of single-factor multisensory systems / Sensors and systems. 2006. N 4. P. 2 – 7 [in Russian].
17. **Skibitskiy N. V.** Features of solving the calibration problem using the interval approach. Proceedings of the International Conference “Information Tools and Technologies”. Vol. 2. — Moscow: Yanus-K, 2004. P. 198 – 201 [in Russian].

