

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА
МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 5

Том 90

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Начинается подписка на второе полугодие 2024 года!

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

Цены журнала на второе полугодие на 2024 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр, руб.	Цена подписки на второе полугодие, руб.
Бумажная версия журнала	15 500	90 000
Электронная версия журнала (pdf)	14 000	84 000
Электронная версия статьи	1 500	—

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 1999 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

№5

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 18.04.2024
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®” является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все
права охраняются законом.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н.** Осаждение железа, вольфрама, молибдена, хрома при определении селена и теллура в легированных сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой 5
- Архипенко А. А., Марьина Г. Е., Барановская В. Б., Рюмин М. А.** Рентгено-флуоресцентный анализ керамики на основе параниобатов состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ 12
- Червоная Т. А., Мусорина Т. Н., Темердашев З. А., Бехтерев В. Н., Корпакова И. Г.** Определение полихлорированных бифенилов в водах методом газовой хромато-масс-спектрометрии с экстракционным вымораживанием аналитов 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Петраков А. П., Зубавичус Я. В., Макеев Б. А.** Синхротронное малоугловое исследование антипиренов на основе сульфата аммония и двузамещенного фосфата аммония 27
- Крылов В. П., Чирков Р. А., Жителев А. Е., Забейжайлов М. О.** Исследование диэлектрических свойств деструктурирующих материалов при нагреве 33
- Гусев Б. А., Ефимов А. А., Мартынов В. В., Максимова А. Н.** Ускоренные коррозионные испытания контактирующей пары аустенитная нержавеющая сталь — титановый сплав 40

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Мелёхин Н. В., Тюкалов А. Д., Бобров А. А., Баландин В. В., Баландин В. В., Нохрин А. В.** Высокоскоростная пластическая деформация алюминия при испытании по методу Тейлора 46
- Рыбин А. А., Рубан Д. В., Червяков А. А., Ульянов С. А.** Метод определения спектральных функций релаксации полимеров при однократном растяжении микрообразцов 53
- Дубов А. А., Дубов А. А., Ямчук А. В., Собранин А. А., Слизов А. К., Арсенов А. В., Просвирнин Д. В., Марченко А. Ю.** Выявление дефектов структуры и их влияние на характеристики магнитной памяти, статическую и циклическую прочность тонколистовой трип-стали ВНС9-Ш 60

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Орлов А. И.** Методологические вопросы теории нечеткости (обобщающая статья) 69
- Голованов О. А., Тырсин А. Н.** Спуск по узловым прямым и симплекс-алгоритм — два варианта регрессионного анализа на основе метода наименьших модулей 79

ЮБИЛЕИ

- А. И. Орлов** (к 75-летию со дня рождения) 88

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 Римского университета, Италия,
Рим

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

КОТУСОВ 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

№ 5 2024
VOL. 90

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

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"

Baykov Institute

of Materials Science

49, Leninsky prosp.

Moscow 119334, Russia,

"Zavodskaya laboratoriya.

Diagnostika 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

Approved for printing 18.04.2024

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

- Belozerova A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N.** A technique for depositing iron, tungsten, molybdenum, and chrome in the determination of selenium and tellurium in alloy steel by ICP-AES method 5
- Arkhipenko A. A., Marina G. E., Baranovskaia V. B., Ryumin M. A.** X-Ray fluorescence analysis of paraniobate based ceramics of composition $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ 12
- Chervonnaya T. A., Musorina T. N., Temerdashev Z. A., Bekhterev V. N., Korpakova I. G.** GC-MS determination of polychlorinated biphenyls in water using extractive freezing-out of analytes 20

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Petrakov A. P., Zubavichus Ya. V., Makeev B. A.** Synchrotron small-angle X-ray scattering study of flame retardants based on ammonium sulfate and disubstituted ammonium phosphate 27
- Krylov V. P., Chirkov R. A., Zhitelev A. E., Zabezhaïlov M. O.** Study of the dielectric properties of decomposing materials during heating 33
- Gusev B. A., Efimov A. A., Martynov V. V., Maksimova A. N.** Accelerated corrosion tests of a contact pair austenitic stainless steel – titanium alloy 40

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Melekhin N. V., Tukulov A. D., Bobrov A. A., Balandin V. V., Balandin V. V., Nokhrin A. V.** High-strain rate deformation of aluminum during the Taylor test 46
- Rybin A. A., Ruban D. V., Chervyakov A. A., Ulyanov S. A.** A method for determining the spectral relaxation functions of polymers under single stretching of micro samples 53
- Dubov A. A., Dubov A. A., Yamchuk A. V., Sobranin A. A., Slizov A. K., Arsenov A. V., Prosvirnin D. V., Marchenkov A. Yu.** Identification of structural defects and their impact on the magnetic memory, static and cyclic strength of VNS9-SH thin sheet trip-steel 60

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Orlov A. I.** Methodological issues of the fuzzy set theory (generalizing article) 69
- Golovanov O. A., Tyrsin A. N.** Descent along nodal straight lines and simplex algorithm: two variants of regression analysis based on the least absolute deviation method 79

JUBILEES

- A. I. Orlov** (on his 75th birthday) 88

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., University of Rome, Rome, Italy

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@ipu.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/10.26896/1028-6861-2024-90-5-5-11>

ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА, ХРОМА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Анастасия Анатольевна Белозерова^{1,2*}, Анна Владимировна Майорова^{1,2}, Мария Николаевна Бардина^{1,2}

¹ Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101; *e-mail: aa_belozerova@mail.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

*Статья поступила 12 января 2024 г. Поступила после доработки 5 февраля 2024 г.
Принята к публикации 22 февраля 2024 г.*

Прямое определение примесей селена и теллура в металлургических материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) затруднительно вследствие спектральных и неспектральных помех от основных компонентов. Исследовано разделение микро- (Se, Te) и макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr, Cu, Ni, Co) предварительным осаждением. Установлено, что использование в качестве осадителей ацетата бария и фторида натрия позволяет эффективно отделить селен и теллур от железа, вольфрама, молибдена и хрома (содержание в анализируемом растворе менее 0,1 % масс. от исходного) и частично отделить от меди, никеля и кобальта (содержание в анализируемом растворе от 25 до 55 % масс. от исходного). Установлены оптимальные условия осаждения макрокомпонентов (железа, вольфрама, молибдена, хрома) для последующего определения примесей методом ИСП-АЭС: значение pH осаждения макрокомпонентов — 1, масса осадителей ацетата бария и фторида натрия — 10 и 3 г соответственно. Для ингибирования соосаждения селена и теллура на осадках макрокомпонентов предложено использовать фтороводородную кислоту: оптимальные значения объема фтороводородной и хлороводородной кислот составили 3 и 6 см³ соответственно. Разработанная процедура разделения микро- и макрокомпонентов была апробирована при анализе стандартных образцов легированных сталей: результаты определения Se и Te методом ИСП-АЭС характеризуются удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью, предел определения аналитов после отделения макрокомпонентов составляет 10⁻³ % масс.

Ключевые слова: селен; теллур; железо; вольфрам; молибден; хром; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; легированная сталь.

A TECHNIQUE FOR DEPOSITING IRON, TUNGSTEN, MOLYBDENUM, AND CHROME IN THE DETERMINATION OF SELENIUM AND TELLURIUM IN ALLOY STEEL BY ICP-AES METHOD

© Anastasia A. Belozerova^{1,2*}, Anna V. Mayorova^{1,2}, Maria N. Bardina^{1,2}

¹ Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 101, Amundsena ul., Yekaterinburg, 620016, Russia; *e-mail: aa_belozerova@mail.ru

² The first President of Russia B. N. Yeltsin Ural Federal University, 19, Mira ul., Yekaterinburg, 620002, Russia.

Received January 12, 2024. Revised February 5, 2024. Accepted February 22, 2024.

Direct determination of the content of selenium and tellurium impurities in metallurgical materials by the method of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) is difficult due to spectral and non-spectral interference from macrocomponents present in the materials under study. The separation of micro- (Se, Te) and macro-components (Fe, W, Mo, Cr, Cu, Ni, Co) through preliminary precipitation is the goal of the study. The use of barium acetate and sodium fluoride as precipitants are shown to provide an effective separation of Se and Te from Fe, W, Mo, and Cr (the content in the analyzed solution is less

than 0.1 wt.% of the original) and partial separation from Cu, Ni, and Co (the content in the analyzed solution from 25 to 55 wt.% of the original). Optimal conditions for the deposition of macrocomponents (Fe, W, Mo, Cr) and inhibition of the process of coprecipitation of selenium and tellurium on sediments of macrocomponents for their subsequent ICP-AES determination were determined. The optimal pH for the precipitation of macrocomponents equals 1. The optimal mass of precipitants (barium acetate and sodium fluoride) is 10 and 3 g, respectively. To inhibit the process of coprecipitation of selenium and tellurium on sediments of macrocomponents, it is proposed to use hydrofluoric acid. The optimal volume of hydrofluoric and hydrochloric acids for inhibiting the process of coprecipitation of analytes on sediments of macrocomponents was determined (3 and 6 cm³, respectively). The developed procedure for separating micro-Se, Te from macro-components was tested on standard samples of alloyed steels using the “spike” method. The technique is characterized by satisfactory accuracy and reproducibility, the limit of determination of analytes after separation of macrocomponents is 10⁻³ wt.%.

Keywords: selenium; tellurium; iron; tungsten; molybdenum; chromium; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; alloy steel.

Введение

Селен и теллур применяют в качестве легирующих добавок при производстве стали [1]. Для их определения в различных металлургических объектах широко используют метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [2 – 4], однако прямое определение селена и теллура в металлургических материалах затруднительно вследствие спектральных и неспектральных помех от присутствующих в составе анализируемых материалов макрокомпонентов, например, железа, хрома, меди, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена [5]. На практике, как правило, селен и теллур предварительно отделяют от матрицы [3, 6 – 10].

В работе [3] нами установлено, что использование в качестве осадителей оксалата и фторида натрия приводит к практически полному удалению из анализируемых растворов металлургических материалов четырех макрокомпонентов — кобальта, никеля, меди, железа, после чего можно определять селен и теллур методом ИСП-АЭС. Однако в анализируемых растворах после кислотного разложения проб легированных сталей в больших количествах могут присутствовать такие элементы, как вольфрам, молибден и хром. Для определения селена и теллура в легированных сталях на уровне сотых и тысячных долей процента необходимо достичь полного отделения макрокомпонентов. Вследствие этого необходимо подобрать реагент-осадитель для отделения макроколичеств вольфрама, молибдена, хрома от селена и теллура.

В литературе описано осаждение вольфрамат-ионов с помощью ацетата бария (Ba(CH₃COO)₂) [11], однако поведение других макрокомпонентов, присутствующих после разложения легированных сталей (молибдена, железа, хрома, меди, никеля, кобальта), при таком осаждении ранее не изучали. Использование в качестве осадителя фторида натрия позволяет практически полностью осадить железо и частично — вольфрам и молибден [3].

Цель работы — разработать процедуру осаждения и отделения макрокомпонентов с использованием в качестве осадителей ацетата бария и фторида натрия, позволяющую одновременно определять селен и теллур в легированных сталях методом ИСП-АЭС.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов. Для оптимизации условий осаждения готовили модельные растворы, содержащие изучаемые макрокомпоненты в концентрации 600 мг/дм³ путем соответствующего разбавления дистиллированной водой растворов ионов Fe (III), W (VI), Mo (VI), Cr (III), Ni (II), Cu (II), Co (II) с концентрацией 10 г/дм³. Для создания среды, имитирующей растворенный в кислотах материал легированной стали, в модельные растворы добавляли концентрированные хлороводородную (2 см³, 38 % масс.), фтороводородную (3 см³, 40 % масс.) и азотную кислоты (2 см³, 95 % масс.).

Полученный раствор доводили до pH = 1 (при оптимизации условий осаждения значение pH варьировали от 0 до 4,5) с помощью раствора NaOH (15 % масс.) и нагревали на электроплитке до начала кипения ($T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для осаждения макрокомпонентов к полученному раствору порциями при постоянном перемешивании добавляли 3 г NaF и выдерживали при температуре кипения 10 мин, затем — от 2 до 18 г Ba(CH₃COO)₂ (предварительно растворенного в 40 см³ воды) и выдерживали еще 10 мин при температуре кипения. Выпавший осадок отфильтровывали через фильтр «белая лента» и промывали дистиллированной водой.

Полученные таким образом осадки отбрасывали. Фильтрат переносили в мерную колбу из полипропилена объемом 250 см³, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Полученные растворы анализировали на содержание микрокомпонентов методом ИСП-АЭС.

Одновременно с пробами готовили контрольные растворы, содержащие макрокомпоненты в тех же концентрациях.

Подготовка проб легированных сталей к анализу. Навески легированной стали (для пяти параллельных определений) массой 0,2 г помещали во фторопластовые стаканы вместимостью 250 см³, последовательно добавляли концентрированные кислоты: 3 см³ HF (40 % масс.), 6 см³ HCl (38 % масс.), 5 см³ HNO₃ (95 % масс.). Полученный раствор доводили до pH = 1 и нагревали на электроплитке до начала кипения ($T = 75^\circ\text{C}$). Осаждение макрокомпонентов проводили, как описано выше, добавляя 3 г фторида натрия и 10 г ацетата бария, отфильтрованный осадок промывали разбавленной уксусной кислотой и отбрасывали. Фильтрат (250 см³) анализировали на содержание компонентов методом ИСП-АЭС.

Погрешность анализа рассчитывали по уравнению:

$$t_{(0,95;4)} = s/\sqrt{n}, \quad (1)$$

где t — коэффициент Стьюдента (для двухстороннего распределения), равный 2,78 при количестве измерений $n = 5$ и доверительной вероятности $P = 0,95$, s — стандартное отклонение.

Условия атомно-эмиссионного определения Se, Te, Fe, W, Mo, Cr, Ni, Cu, Co. Использовали ИСП-АЭС-спектрометр Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой. Операционные параметры спектрометра были предварительно оптимизированы. Для этого высокочастотную мощность варьировали в диапазоне 1000 – 1500 Вт с шагом 100 Вт (верхний используемый предел высокочастотной мощности данного спектрометра равен 1500 Вт), пробоподающий поток аргона — в диапазоне 0,6 – 1,05 дм³/мин с шагом 0,05 дм³/мин, скорость подачи раствора — в диапазоне 0,6 – 1,8 см³/мин с шагом 0,10 см³/мин. Проводили три серии экспериментов, в каждой из которых значения двух операционных параметров фиксировали, а третий варьировали. Эмиссию измеряли для всех возможных сочетаний операционных параметров. Остальные операционные параметры спектрометра фиксировали: вспомогательный поток аргона — 0,2 дм³/мин; плазмообразующий поток аргона — 15,0 дм³/мин; способ наблюдения плазмы — радиальный; высота горелки — 15 мм; время распыления образца — 40 с; число измерений интенсивности линий Se и Te — 5. Стабильность плазмы контролировали по колебаниям (относительному стандартному отклонению, S_r) интенсивности линии Ag I 420,069 нм. Плазму считали стабильной при значениях $S_r < 2\%$.

Значения операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра, обеспечивающие максималь-

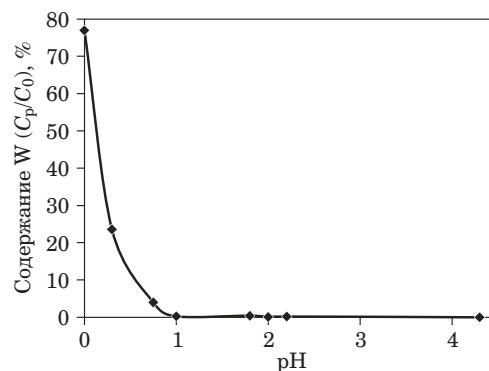


Рис. 1. Зависимость содержания вольфрама в жидкой фазе относительно его начального значения от pH после отделения осадка (условия осаждения: m NaF — 3 г, m Ba(CH₃COO)₂ — 5 г, V (HF, 40 % масс.) — 2 см³, V (HCl, 38 % масс.) — 2 см³, время выдерживания осадка при $T = 75^\circ\text{C}$ — 10 мин)

Fig. 1. Dependence of the relative content of tungsten in the liquid phase (relative to the initial content, %) after separation of the precipitate on pH value of the solution during precipitation (deposition conditions: mass NaF — 3 g, mass Ba(CH₃COO)₂ — 5 g, V (HF, 40 wt.%) — 2 см³, V (HCl, 38 wt.%) — 2 см³, sediment holding time at $T = 75^\circ\text{C}$ — 10 min)

ные интенсивности аналитических линий Se I 196,026 нм и Te I 214,281 нм, составили: высокочастотная мощность — 1500 Вт, пробоподающий поток аргона — 0,75 дм³/мин, вспомогательный поток аргона — 0,2 дм³/мин, скорость подачи раствора — 0,9 см³/мин. Применяли распылительную систему, устойчивую к агрессивному воздействию фтороводородной кислоты. Для определения макрокомпонентов использовали следующие аналитические линии (нм): Fe I 302,107, W II 207,912, Mo II 202,031, Cr II 206,158, Ni II 231,604, Co II 228,616 и Cu I 327,393.

Градуировка спектрометра. Растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов Se (IV), Te (VI), Fe (III), W (VI), Mo (VI), Cr (III), Ni (II), Cu (II), Co (II) с концентрацией 1,0 мг/см³. При этом в них добавляли аликвоты контрольного раствора так, чтобы концентрации кислот в контрольном и анализируемом растворах были одинаковыми.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость относительного содержания вольфрама в жидкой фазе после его осаждения с использованием Ba(CH₃COO)₂ и NaF при варьировании значений pH от 0 до 4,5. Установлено, что при pH = 1 содержание вольфрама составляет менее 1 % масс. от исходного. Данное значение pH выбрано для дальнейших исследований совместного осаждения макрокомпонентов (W, Mo, Fe, Cr, Cu, Ni, Co).

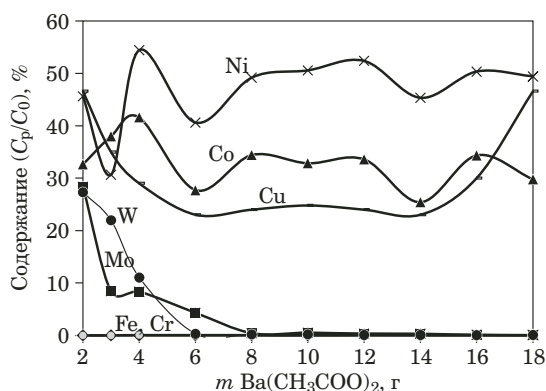


Рис. 2. Зависимости относительного содержания макрокомпонентов в жидкой фазе от массы осадителя $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Fig. 2. Dependences of the relative content of macro-components in the liquid phase (relative to the initial content, %) on the mass of the precipitator $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

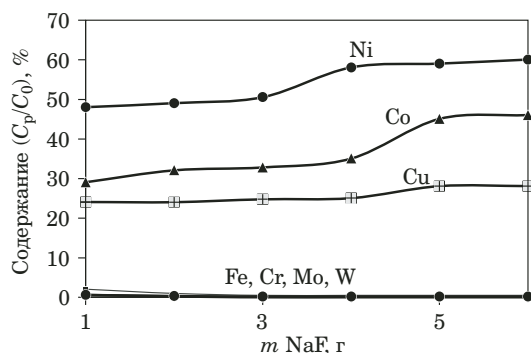


Рис. 3. Зависимости относительного содержания макрокомпонентов в жидкой фазе от массы осадителя NaF

Fig. 3. Dependences of the relative content of macro-components in the liquid phase (relative to the initial content, %) on the mass of the precipitator NaF

На рис. 2 приведена зависимость относительного содержания макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr, Ni, Co, Cu) в жидкой фазе после их индивидуального осаждения с использованием различной массы $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Для полного осаждения вольфрама и молибдена (менее 0,1 % масс. от исходного) необходимо добавление 8 г и более $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, при этом железо и хром полностью осаждаются.

Зависимость относительного содержания макрокомпонентов в жидкой фазе от массы используемого осадителя — NaF показано на рис. 3. При добавлении 3 г NaF и более содержание хрома и железа в растворе составляет менее 0,1 % масс. от исходного, предположительно в связи с образованием труднорастворимых фторсодержащих осадков состава Na_3CrF_6 , Na_3FeF_6 . Содержание меди, никеля и кобальта после осаждения матрицы с использованием 10 г $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 3 г NaF находится в интервале от

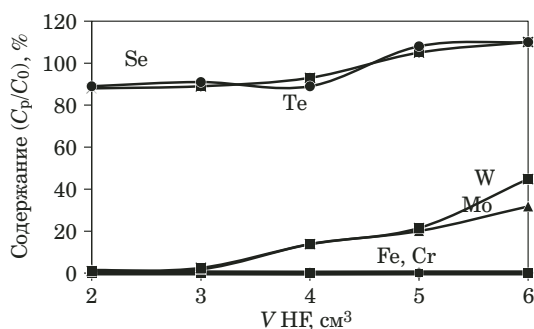


Рис. 4. Зависимости относительного содержания элементов в жидкой фазе от объема HF (40 % масс.) после отделения осадка реагентами $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaF (условия осаждения: m NaF — 3 г, m $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 10 г, V (HCl, 38 % масс.) — 3 см³, pH = 1, время выдерживания осадка при $T = 75^\circ\text{C}$ 10 мин)

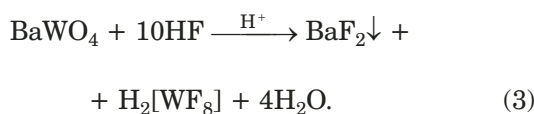
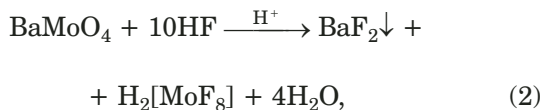
Fig. 4. Dependences of the relative content of elements in the liquid phase (relative to the initial content, %) on the volume of HF (40 wt.%) after separation of the precipitate with the reagents $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and NaF (deposition conditions: m NaF — 3 g, m $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 10 g, V (HCl, 38 wt.%) — 3 cm³, pH = 1, sediment holding time at $T = 75^\circ\text{C}$ — 10 min)

25 до 55 % масс. от исходного, что связано, как мы полагаем, с образованием водорастворимых фторсодержащих осадков состава Na_2CuF_4 , Na_2NiF_4 и Na_2CoF_4 . Таким образом, применение $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaF в качестве осадителей позволяет эффективно отделить селен и теллур от железа, вольфрама, молибдена и хрома и частично — от меди, никеля и кобальта.

Влияние фтороводородной кислоты на соосаждение Se, Te при отделении матричных элементов Fe, W, Mo, Cr. Ранее установлено [3, 12], что для ингибирования соосаждения малых количеств Se, Te, As и Sb на осадках макрокомпонентов необходимо предотвратить перенасыщение раствора и уменьшить количество образовавшихся во время формирования осадка зародышей кристаллов, тем самым укрупнив осадок и уменьшив количество микропор и удельную поверхность. Эффективным способом понижения концентрации осаждаемого иона в растворе является связывание иона в комплексное соединение средней устойчивости. В нашем случае комплексообразующим агентом может выступать фтороводородная кислота, успешно используемая в работах [3, 12] для ингибирования процесса соосаждения аналитов. На рис. 4 приведена зависимость содержания в анализируемом растворе макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr) и аналитов (Se, Te) от объема добавленной HF после разделения.

Из рис. 4 видно, что при увеличении объема HF в процессе осаждения макрокомпонентов от 2 до 6 см³ содержание молибдена и вольфрама в жидкой фазе растет, что, по-видимому, связано

с частичным растворением осадков $BaMoO_4$, $BaWO_4$ и образованием их комплексных соединений по реакциям:



Поскольку в жидкую фазу переходят вольфрам и молибден (при увеличении объема HF более 3 см^3), прямое определение селена и теллура методом ИСП-АЭС невозможно из-за спектрального наложения линий макрокомпонентов и аналитов. Конечная концентрация селена и теллура в жидкой фазе после осаждения (см. рис. 4) превышает введенную из-за увеличения интенсивности аналитических линий вследствие спектральных наложений.

Влияние хлороводородной кислоты на соосаждение Se, Te при отделении матричных элементов Fe, W, Mo, Cr. На рис. 5 приведена зависимость содержания в анализируемом растворе макрокомпонентов (Fe, W, Mo, Cr) и аналитов (Se, Te) после их разделения от объема добавленной при осаждении хлороводородной кислоты. При увеличении объема HCl (более 9 см^3) содержание вольфрама и молибдена в жидкой фазе возрастает: по-видимому, это связано с частичным растворением осадков $BaMoO_4$ и $BaWO_4$, как и в случае с фтороводородной кислотой. При этом концентрация селена и теллура в жидкой фазе после осаждения превышает введенную из-за спек-

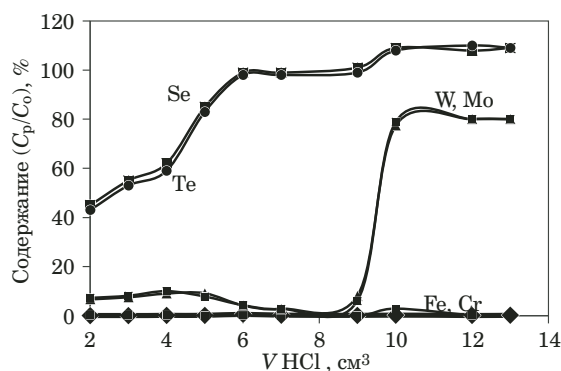


Рис. 5. Зависимости относительного содержания элементов в жидкой фазе от объема HCl (38 % масс.) после отделения осадка реагентами $Ba(CH_3COO)_2$ и NaF

Fig. 5. Dependences of the relative content of elements in the liquid phase (relative to the initial content, %) on the volume of HCl (38 wt.%) after separation of the precipitate with the reagents $Ba(CH_3COO)_2$ and NaF

тральных наложений линий вольфрама и молибдена на аналитические линии селена и теллура.

На рис. 6 в качестве примера приведены участки спектра вблизи аналитических линий Se и Te до и после отделения макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W) с использованием $Ba(CH_3COO)_2$ и NaF. Разработанная процедура осаждения больших количеств Fe, Cr, Mo и W с помощью $Ba(CH_3COO)_2$ и NaF в присутствии фтороводородной кислоты позволяет ингибировать соосаждение аналитов и в максимальной степени нивелировать спектральные помехи.

Одновременное определение Se и Te в легированных сталях методом АЭС-ИСП. Для экспериментальной проверки эффективности применения найденных условий для ингибирования

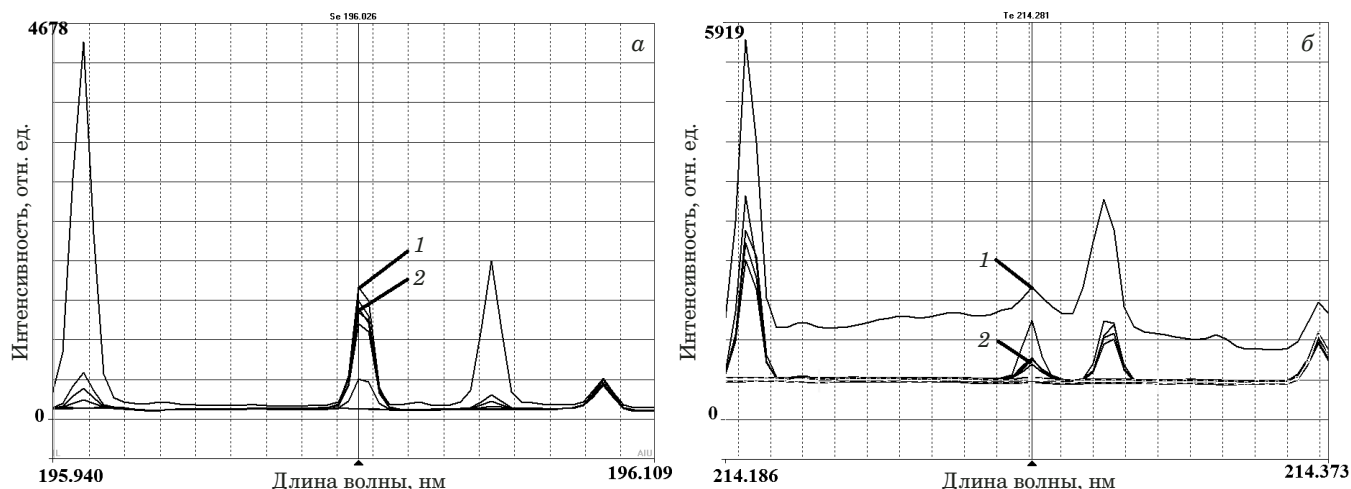


Рис. 6. Участки эмиссионного спектра вблизи аналитических линий Se I 196,026 нм (а) и Te I 214,281 нм (б): 1 — спектр водного раствора без отделения макрокомпонентов; 2 — спектры водных растворов после отделения макрокомпонентов

Fig. 6. Fragments of emission spectra near the analytical lines of Se I 196.026 nm (a) and Te I 214.281 nm (b): 1 — spectrum of an aqueous solution without separation of macro-components; 2 — spectra of aqueous solutions after separation of macro-components

Результаты анализа стандартных образцов легированных сталей по разработанной методике ($n = 5$; $P = 0,95$)

Results of Se and Te content determination in standard reference materials of alloy steels by ICP AES ($n = 5$; $P = 0.95$)

Стандартный образец	Se		Te	
	Аттестованное содержание, % масс.	Найдено, % масс.	Аттестованное содержание, % масс.	Найдено, % масс.
ГСО 1639-93П С24д	0,0050	0,0056 ± 0,0002	0,0050	0,0049 ± 0,0003
ГСО 1587-93П С26д	0,010	0,0098 ± 0,0003	0,010	0,012 ± 0,0003
ГСО 1495-89П С27г	0,050	0,056 ± 0,002	0,050	0,053 ± 0,001
ГСО 1052-91П С28д	0,100	0,099 ± 0,003	0,100	0,102 ± 0,003
ГСО 1607-88П С32г	0,200	0,201 ± 0,01	0,200	0,200 ± 0,007

процесса соосаждения Se и Te при отделении от Fe, Cr, Mo и W анализировали государственные стандартные образцы состава легированных сталей (таблица). Предел определения аналитов при отделении от макроколичеств Fe, Cr, Mo и W составил 10^{-3} % масс. Полученные результаты анализа характеризуются удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью. Точная оценка метрологических характеристик методики будет осуществлена при ее аттестации после набора необходимого количества статистических данных.

Заключение

Предложена процедура отделения макрокомпонентов (железа, вольфрама, молибдена, хрома) с использованием в качестве осадителей ацетата бария и фторида натрия для последующего ИСП-АЭС определения селена и теллура в легированных сталях. Установлены оптимальные условия осаждения основных компонентов и ингибирования процесса соосаждения селена и теллура: масса ацетата бария и фторида натрия составила 10 и 3 г соответственно, оптимальный объем фтороводородной и хлороводородной кислот — 3 и 6 см³ соответственно. Правильность разработанной методики контролировали путем анализа стандартных образцов легированных сталей. Предел ИСП-АЭС определения селена и теллура в легированных сталях при отделении макроколичеств Fe, Cr, Mo и W составил 10^{-3} % масс.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-23-00138) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Naumov A. V.** Selenium and tellurium: state of the markets, the crisis, and its consequences / Metallurgist. Vol. 54. N 3 – 4. P. 197 – 200. DOI: 10.1007/s11015-010-9280-7
2. **Thangavel S., Dash K., Dhavile S. M., Sahayam A. C.** Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) / Talanta. 2015. Vol. 131. P. 505 – 509. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.026
3. **Майорова А. В., Белозерова А. А., Бардина М. Н.** Процедура осаждения макрокомпонентов при определении селена и теллура в металлургических материалах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 691 – 700. DOI: 10.31857/S0044450221080107
4. **Атакулова Н. А., Сайфиев М. Н. У., Ахмаджонов У. Г. У., Зияев Д. А.** Метрологические характеристики определения селена и теллура в цинковом электролите с применением атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Universum: химия и биология. 2022. № 4 – 1(94). С. 48 – 54.
5. **Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н.** Изучение матричных помех при ИСП-АЭС определении селена и теллура в металлургических материалах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 5. С. 19 – 27. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-19-27
6. **Wiltche H., Brenner I. B., Prattes K., Knapp G.** Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES / J. Anal. At. Spectrom. 2008. Vol. 23. P. 1253 – 1262. DOI: 10.1039/B803943G
7. **Welna M., Szymczycha-Madeja A., Pohl P.** Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry / Talanta. 2017. Vol. 167. P. 217 – 226. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.01.029
8. **Filella M., Rodushkin I. A.** A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples / Spectrochim. Acta, Part B. 2018. Vol. 141. P. 80 – 84. DOI: 10.1016/j.sab.2018.01.004
9. **Wiltche H., Brenner I. B., Knapp G., Prattes K.** Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels — re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 2007. Vol. 22. P. 1083 – 1088. DOI: 10.1039/B618536N
10. **Liu Y., He M., Chen B., Hu B.** Simultaneous speciation of inorganic arsenic, selenium and tellurium in environmental water samples by dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / Talanta. 2015. Vol. 142. P. 213 – 220. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.04.050
11. **Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А.** Аналитическая химия вольфрама. — М.: Наука, 1976. — 240 с.

12. **Майорова А. В., Белозерова А. А., Мельчаков С. Ю. и др.** Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 7S. С. S24 – S33. DOI: 10.1134/S004445021907017X

REFERENCES

1. **Naumov A. V.** Selenium and tellurium: state of the markets, the crisis, and its consequences / *Metallurgist*. Vol. 54. N 3 – 4. P 197 – 200. DOI: 10.1007/s11015-010-9280-7
2. **Thangavel S., Dash K., Dhavile S. M., Sahayam A. C.** Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) / *Talanta*. 2015. Vol. 131. P 505 – 509. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.026
3. **Maierova A. V., Belozeroва A. A., Bardina M. N.** A procedure for the deposition of macrocomponents in the determination of selenium and tellurium in metallurgical materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 8. P 930 – 938. DOI: 10.1134/S1061934821080104
4. **Atakulova N. A., Saifiev M. N. U., Akhmadjonov U. G. U., Ziyaev D. A.** Metrological characteristics of the determination of selenium and tellurium in zinc electrolyte using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy / *Universum: chemistry and biology*. 2022. N 4 – 1(94). P. 48 – 54 [in Russian].
5. **Belozeroва A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N.** Study of matrix interference in the determination of selenium and tellurium in ICP-AES in metallurgical materials / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 5. P 19 – 27 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-19-27
6. **Wiltche H., Brenner I. B., Prattes K., Knapp G.** Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES / *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P 1253 – 1262. DOI: 10.1039/B803943G
7. **Welna M., Szymczycha-Madeja A., Pohl P.** Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *Talanta*. 2017. Vol. 167. P 217 – 226. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.01.029
8. **Filella M., Rodushkin I.** A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples / *Spectrochim. Acta, Part B*. 2018. Vol. 141. P 80 – 84. DOI: 10.1016/j.sab.2018.01.004
9. **Wiltche H., Brenner I. B., Knapp G., Prattes K.** Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels — re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P 1083 – 1088. DOI: 10.1039/B618536N
10. **Liu Y., He M., Chen B., Hu B.** Simultaneous speciation of inorganic arsenic, selenium and tellurium in environmental water samples by dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / *Talanta*. 2015. Vol. 142. P 213 – 220. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.04.050
11. **Busev A. I., Ivanov V. M., Sokolova T. A.** Analytical chemistry of tungsten. — Moscow: Nauka, 1976. — 240 p. [in Russian].
12. **Maierova A. V., Belozeroва A. A., Mel'chakov, S. Yu., et al.** Determination of Arsenic and Antimony in Ferrotungsten by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74 (Suppl 1). P 18 – 26. DOI: 10.1134/S1061934819070141

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-12-19>

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПАРАНИОБАТОВ СОСТАВА $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$

© Александра Александровна Архипенко^{1*}, Галина Евгеньевна
Марьина^{1,2}, Василиса Борисовна Барановская^{1,2},
Михаил Александрович Рюмин¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, стр. 1; *e-mail: alexandra622@mail.ru

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4.

Статья поступила 1 февраля 2024 г. Поступила после доработки 20 марта 2024 г.

Принята к публикации 27 марта 2024 г.

Разработана двухстадийная методика рентгенофлуоресцентного анализа высокоэнтропийных параниобатов РЗЭ состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ (где $x = 0 - 3$), используемых в качестве термобарьерных покрытий. На первом этапе с использованием метода фундаментальных параметров (МФП) проводили экспрессный полуколичественный анализ образцов керамики и промежуточных продуктов синтеза с установлением их предварительного состава. На втором этапе по построенным градуировочным зависимостям определяли количественный состав проб. Для построения градуировочных зависимостей аналогичным получению исследуемых керамических образцов способом синтезировали серию образцов сравнения, содержащих 3,16 – 56,55 % Y, 8,78 – 71,0 % Yb и 12,83 – 19,70 % Nb. Выбраны аналитические линии элементов, свободные от спектральных наложений, и условия проведения РФА (ток и напряжение рентгеновской трубки, время экспозиции, способ учета фона вблизи аналитических линий). Относительное стандартное отклонение результатов определения Y, Yb и Nb в образцах керамики не превышало 0,66 %, относительная погрешность составляла не более 1,63 %. Полученные результаты сравнивали с расчетными содержаниями аналитов в пробах стехиометрического состава и с результатами анализа реальных образцов керамики методом ИСП-АЭС. Разработанная методика позволяет определять основные компоненты в образцах керамики и может быть использована в целях аналитического контроля процесса синтеза параниобатов РЗЭ.

Ключевые слова: керамические материалы; рентгенофлуоресцентный анализ; параниобаты редкоземельных элементов.

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PARANIOBATE BASED CERAMICS OF COMPOSITION $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$

© Alexandra A. Arkhipenko,^{1*} Galina E. Marina,^{1,2} Vasilisa B. Baranovskaia,^{1,2}
Mikhail A. Ryumin¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), 31 bld. 1, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; *e-mail: alexandra622@mail.ru

² National University of Science and Technology “MISIS”, 4, Leninskiy prosp., Moscow, 119049, Russia.

Received February 1, 2024. Revised March 20, 2024. Accepted March 27, 2024.

A two-stage technique for X-ray fluorescence analysis of ceramic samples of composition $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ (where $x = 0 - 3$) has been developed. At the first stage, using the method of fundamental parameters (FPM), a rapid semi-quantitative analysis of ceramic samples and products of intermediate synthesis was carried out to determine their preliminary composition. At the second stage, the quantitative composition of the samples was determined using the constructed calibration dependencies. To construct calibration dependencies a series of reference samples containing 3.16 – 56.55% Y, 8.78 – 71.0% Yb, and 12.83 – 19.70% Nb was synthesized using a method similar to that used for preparation of the ceramic samples under study. Analytical lines of elements free from spectral overlaps and XRF conditions (current and voltage of an X-ray tube, exposure time, method of taking into account the background near the analytical line) were selected. The relative standard deviation of the results of Y, Yb, and Nb determination in ceramic samples did not exceed 0.66%, the relative error was no more than 1.63%. The results obtained were compared with the calculated content of analytes in the samples of stoichiometric composition and with the results of ICP-AES analysis of real ceramic samples. The developed technique provides determination of the main components of ceramic samples and can be used for analytical control of synthesis of rare earth paraniobates.

Keywords: ceramic materials; X-ray fluorescence analysis; paraniobates of rare earth elements.

Введение

Высокоэнтропийные керамические (ВЭК) материалы характеризуются сочетанием таких свойств, как высокая температура плавления, коррозионная стойкость вследствие медленной диффузии, малый удельный вес, высокая прочность, термодинамическая стабильность при высоких температурах, высокая вязкость разрушения и др., что открывает широкие перспективы промышленного использования этих материалов [1, 2].

Особый интерес представляют высокоэнтропийные параниобаты редкоземельных металлов состава RE_3NbO_7 (где RE — несколько РЗЭ, в основном — в эквимольном соотношении). Они могут иметь структуру двух типов — веберита или флюорита — и перспективны для получения высокотемпературных термобарьерных покрытий [3 – 6]. Высокоэнтропийные оксиды, как правило, обладают более низкой теплопроводностью по сравнению с незамещенными аналогами, характеризуются высокой твердостью и хорошей стабильностью высокотемпературной фазы.

Постепенное усложнение состава введением различных РЗЭ в состав матричных соединений может улучшать физико-химические характеристики исходных веществ и придавать им новые функциональные свойства. Это связано и со стабилизацией одной из структурных модификаций ($ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$ [7]), и с проявлением люминесценции в веществах ($BaMoO_4: Tm^{3+}$ [8], $LaBWO_6: Tb^{3+}, Eu^{3+}$ [9]). Задача повышения эффективности люминофоров, способных преобразовывать ИК-излучение в более коротковолновое (например, видимый свет), решается добавлением к основному люминесцирующему иону (Y^{3+}) второго (Yb^{3+}), который выступает в роли сенсбилизатора и способствует более эффективному переносу энергии возбуждения на люминесцирующий ион. В качестве люминесцирующего агента чаще всего используют ионы Er^{3+} и Tm^{3+} [10, 11].

Керамика вида $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ представляет собой монозамещенный параниобат иттрия и может выступать в качестве матрицы для получения ап-конверсионных люминофоров. В таких материалах важен контроль химического состава в части содержания основного компонента и соотношения допантов [12]. Постепенное усложнение состава с получением среднеэнтропийной (три разных РЗЭ) и высокоэнтропийной керамики требует особого контроля на каждой стадии усложнения исходного оксида (Y_3NbO_7) и разработки методик определения химического состава керамики при совместном присутствии в ней нескольких РЗЭ.

Несмотря на перспективность промышленного использования ВЭК, в литературе представлено довольно мало информации по элементному

анализу этих материалов. Обычно для этой цели используют энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДС-РФА) в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) для оценки однородности распределения элементов [3 – 5, 13 – 16]. В большинстве случаев этим методом проводят качественный анализ без установления количественного состава пробы (за небольшим исключением [17]). Используют также метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для подтверждения форм нахождения элементов [16] и их сравнения до и после прокаливании [18]. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [19] применяют для подтверждения основного состава ВЭК [15, 20], а также определения примесей [15]. В литературе упоминается использование волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ВД-РФА), однако методика и результаты анализа ВЭК не приведены [19]. Исходя из пусть и небольшого, но показательного количества публикаций, можно сделать вывод, что существует проблема использования для анализа ВЭК методов, включающих перевод проб в раствор. В связи с этим для анализа ВЭК целесообразно применение метода, обладающего точностью, широким диапазоном определяемых содержаний, экспрессностью и не требующего растворения проб. Такими характеристиками обладает метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Однако РФА, как и любой аналитический метод, имеет ограничения: в первую очередь, это наложение спектральных линий аналитов друг на друга. Особенно остро эта проблема выражена при анализе материалов на основе РЗЭ [21, 22], поэтому проводят подробный анализ получаемых спектров для выбора условий проведения эксперимента и способа учета спектрального фона.

РФА с методом фундаментальных параметров (МФП) позволяет экспрессно получить предварительные данные об элементном составе исследуемой пробы [23 – 25], а также контролировать состав ВЭК на разных этапах технологического прогресса. Для определения количественного состава ВЭК необходимо построение градуировочной зависимости, однако стандартных образцов и градуировочных серий образцов сравнения ВЭК не существует, что требует их изготовления и аттестации.

Цель настоящей работы — разработка двухстадийной методики рентгенофлуоресцентного анализа керамических материалов $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$, и промежуточных соединений синтеза, включающего их предварительную идентификацию с использованием МФП и количественный анализ с построением градуировочной зависимости.

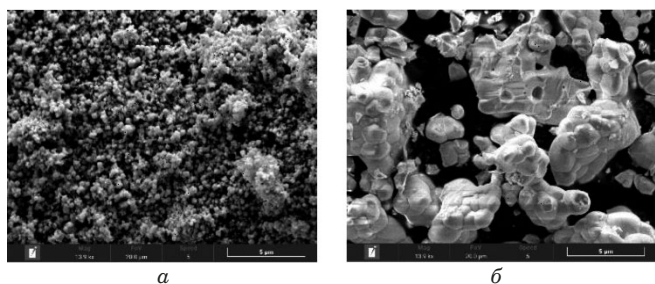


Рис. 1. Изображение микрорельефа поверхности, характерное для участка образца, полученного на промежуточном этапе синтеза (а), и керамического материала (б) состава $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$ (увеличение $\times 13\,900$)

Fig. 1. Image of the surface microrelief characteristic of the sample section obtained at the intermediate stage of synthesis (a) and ceramic material (b) $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$ (magnification $\times 13,900$)

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для анализа керамических материалов использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длинам волн «Спектроскан Макс-GVM» (ООО «НПО Спектрон», г. Санкт-Петербург, РФ), позволяющий определять концентрации от 10^{-4} до 100 % масс. элементов от Na до U. Источником возбуждения характеристического излучения служила рентгеновская трубка с бериллиевым окном толщиной 12 мкм и палладиевым анодом мощностью 160 Вт с боковым выходом излучения, $U = 20 - 40$ кВ, $I = 0,5 - 3,5$ мА. Угол падения излучения между рентгеновской трубкой и пробой составляет 55° , угол отбора (отражения) — 40° . Спектрометр оснащен четырьмя автоматически сменяемыми кристаллами-анализаторами (фторида лития LiF200, пентаэритринол РЕТ, бифталат рубидия RbAP, графит C002), гониометром, двухкамерным пропорциональным детектором излучения с двойной системой отражения и автоматизированным многопозиционным пробоподатчиком с возможностью вращения пробы.

Для обработки полученных спектров использовали программное обеспечение «Спектр-Квант», в частности, программы «Метод фундаментальных параметров» и «Градуирование продукта».

Исследуемые образцы. В качестве объектов исследования выступали образцы керамики $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$ ($Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$, Y_2YbNbO_7 , $Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$, $Y_3Yb_3NbO_7$), а также соединения, полученные на промежуточном этапе синтеза после сосаждения гидроксидов ниобия и РЗЭ с последующим высушиванием полученных осадков.

Предварительное исследование порошков методом сканирующей электронной микроскопии. Исследуемые образцы параниобатов, а также промежуточные соединения представляют

собой высокодисперсные порошки. Крупность частиц образцов устанавливали методом СЭМ с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Amber GMH (Tescan, Чехия) с ультравысоким разрешением. В результате предварительных наблюдений определены участки, наиболее полно характеризующие особенности микрорельефа поверхности зерен исследуемых образцов. После установки приемлемых контрастности и яркости изображения фотографировали. Микрофотографии образца $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$ представлены на рис. 1. Установлено, что остальные образцы имеют крупность, аналогичную данной пробе.

Основной фракцией промежуточного соединения при синтезе параниобатов являлись частицы кубической формы размером до 200 нм. Для спеченных образцов керамики наблюдаются частицы размером до 1 – 2 мкм, собранные в агломераты размером до 10 – 15 мкм. На поверхности порошка видны более мелкие включения с размером зерна менее 1 мкм. Материал достаточно хорошо перемешан.

Пробоподготовка. Для изготовления таблеток-излучателей использовали лабораторный гидравлический пресс ПЛГ-12 (Lab Tools, г. Санкт-Петербург, Россия). Предварительно изготавливали подложку из борной кислоты (давление не более 10 бар = 10^6 Па), а затем на нее помещали порошок пробы массой $0,43 \pm 0,01$ г и прессовали. Следили за тем, чтобы давление не превышало 160 бар = $1,6 \cdot 10^7$ Па. При превышении усилия критически увеличивалась хрупкость таблетки, и следовало ее разрушение.

Анализ спектральных наложений. Одним из наиболее важных параметров при выборе условий РФА является выбор аналитических линий. Анализ проб с несколькими РЗЭ осложнен спектральными наложениями (рис. 2).

Основными критериями выбора аналитических линий были отсутствие спектральных наложений линий матричных компонентов, взаимных межэлементных влияний, возможность их разрешения, а также учета фона в окрестности аналитических линий.

Спектрометр «Спектроскан Макс-GVM» оснащен 4 кристаллами-анализаторами с двумя порядками отражения (LiF200, RbAP, РЕТ, C002) с различными значениями межплоскостных расстояний, что позволяет оптимизировать условия элементоопределения в различных диапазонах длин волн.

Для выбора аналитических линий использовали атлас спектральных линий, заложенный в программное обеспечение прибора.

Обычно при проведении РФА предпочтение отдается кристаллу, который позволяет регистрировать линии наиболее интенсивной К-серии, за исключением случаев, когда они искажены

вследствие различных эффектов и не подходят для проведения анализа. В качестве характеристических выбирали преимущественно α или β -линии в 1-м или 2-м порядках отражения. Однако при определении большинства РЗЭ (например, иттербия) измерения аналитического сигнала на линии K -серии провести невозможно, так как для возбуждения таких тяжёлых элементов требуются очень высокие энергии. Поэтому определение РЗЭ возможно только по линиям L -серии.

Основные спектральные наложения аналитических линий для исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Из представленных данных можно сделать вывод, что для определения иттрия целесообразно выбрать линию $YK\alpha$ на кристалле-анализаторе LiF200(1) (здесь и далее в скобках обозначен порядок отражений). Линии $YK\alpha$ и $YK\beta$ на LiF200(2) подвержены спектральным наложениям от Yb (проникающие с первого порядка отражения) и Nb. При выборе между линиями K - и L -серий лучше отдать предпочтение K -серии, поэтому спектральные линии на кристалле PET не задействованы в анализе.

Для иттербия выбрана линия $YbL\alpha_1$ на кристалле-анализатора C002 как наиболее интенсивная из линий без спектральных интерференций.

Для определения ниобия предпочтительнее выбирать линию K -серии на LiF200(2): поскольку на $K\alpha$ накладывается $YK\beta$, для анализа выбрана линия $NbK\beta$.

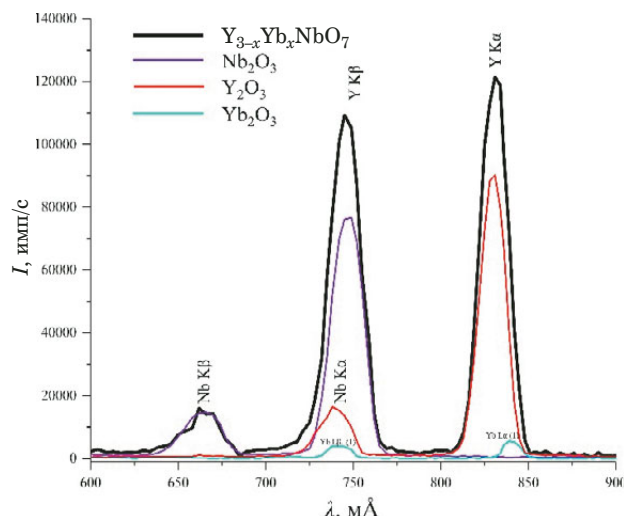


Рис. 2. Наложения аналитических линий в пробах $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ (кристалл-анализатор LiF200 (2))

Fig. 2. Overlapping of analytical lines in $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ samples (LiF200 (2) crystal-analyzer)

В табл. 2 приведены выбранные аналитические линии, свободные от спектральных наложений.

Выбор условий проведения РФА. Измеряли скорость счета интенсивности выбранных аналитических линий при напряжении на аноде рентгеновской трубки 40 кВ. Величина тока напрямую определяет интенсивность излучения, регистрируемого детектором. Силу тока рентгеновской трубки устанавливали в зависимости от содержания определяемых элементов и интен-

Таблица 1. Основные спектральные наложения аналитических линий

Table 1. Main spectral overlaps of analytical lines

Аналитическая линия	Порядок отражения	Кристалл-анализатор	Положение линии, мА	Угловое положение линий θ , град.	Возможные наложения: линия/положение, мА
$YK\alpha$	1	LiF200	830,2	11,897	—
$YK\alpha$	2	LiF200	830,2	24,350	$YbL\alpha$ (1)
$YK\beta$	2	LiF200	739,3	21,541	$NbK\alpha/747,7$ $YbL\beta_2$ (1)
$YL\alpha$	1	PET	6449,8	47,544	$NbLI$ 6517,6
$YL\beta_1$	1	PET	6212,3	45,286	—
$YbL\alpha_1$	1	LiF200	1672,0	24,532	$YK\alpha$ (2)
$YbL\beta_1$	1	LiF200	1475,7	21,497	$YK\beta_2$ (2) $NbK\alpha$ (2)
$YbL\alpha_1$	2	C002	1672,0	29,901	—
$YbL\beta_1$	2	C002	1475,7	26,103	—
$NbK\alpha$	2	LiF200	747,7	21,799	$YK\beta/739,3$ $YbL\beta_2$ (1)
$NbK\beta$	2	LiF200	664,2	19,261	—
$NbL\beta_1$	1	C002	5492,5	54,965	—
$NbL\alpha$	1	PET	5725,2	40,913	—
$NbL\beta_1$	1	PET	5492,5	38,924	—
$NbLI$	1	PET	6517,6	48,206	$YL\alpha/6449,8$

сивности аналитической линии в диапазоне от 0,1 до 3,5 мА.

Для предотвращения перегрузки детектора и выхода спектрометра из строя при определении матричных компонентов использовали ток вблизи нижней границы диапазона. Мощность рентгеновской трубки не превышала 160 Вт — это критическая величина для сохранения работоспособности спектрометра.

Время экспозиции устанавливали в зависимости от выбранной силы тока рентгеновской трубки при условии выполнения соотношения [интенсивность линии] × [экспозиция] ≤ ≤ 300 000 имп. [26] во избежание перегрузки детектора. Отмечено, что чрезмерно высокая интенсивность линий матричных элементов из-за просчетов затрудняет статистическую обработку результатов измерений и, соответственно, увеличивает приборную составляющую погрешности.

При выборе времени экспозиции руководствовались следующим правилом: если интенсивность линии находится в диапазоне от 10 000 до 30 000 имп/с, то ток не меняется и время экспозиции составляет от 20 до 30 с; если интенсивность < 10 000 имп/с, ток увеличивается и время экспозиции выбирают в диапазоне 50 – 60 с; если интенсивность > 30 000 имп/с, ток уменьшается, время экспозиции — 10 с; если интенсивность < 500 имп/с, ток увеличивается, время экспозиции составляет 100 – 200 с.

Все выбранные условия анализа представлены в табл. 2.

Учет фона вблизи аналитических линий. В исследуемых керамических образцах параниобатов контролировали содержание основных компонентов, для которых влияние фона будет незначительным. Однако для построения градуировочных зависимостей учет фона необходим. Было изучено два способа учета фона — по холостой пробе и по двум точкам. В качестве холостых использовали образцы, в которых отсутствовал аналит, а для ниобия — смесь оксидов РЗЭ. Минимальная погрешность полученных результатов установлена с поправкой на фон по двум точкам. При использовании МФП было достаточно автоматического учета фона.

Проведение РФА-МФП керамики вида $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$. С использованием метода фундаментальных параметров был проведен анализ об-

разцов $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$, Y_2YbNbO_7 , $Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$, $Y_2Yb_2NbO_7$. Выполняли по три параллельных определения для каждой пробы в условиях, приведенных в табл. 3. Спрессованные таблетки помещали в алюминиевую обойму (кассету) с диаметром отверстия 15 мм. Все образцы анализировали с выводом из-под облучения не менее двух раз в условиях повторяемости.

Проведение РФА с построением градуировочной зависимости. Для количественного анализа образцов параниобатов $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$, и промежуточных продуктов синтеза необходимо построение градуировочных зависимостей. Проблема отсутствия стандартных образцов ВЭК была решена изготовлением серии образцов сравнения (диапазон содержаний аналитов — 3,16 – 56,55 % масс. Y, 8,78 – 71,70 % масс. Yb, 12,83 – 19,70 % масс. Nb). Важно отметить, что синтез образцов сравнения аналогичен синтезу исследуемых керамических образцов: обратное осаждение в аммиачном водном растворе (водные растворы нитратов иттрия и иттербия, спиртовой раствор хлорида ниобия). Полученную смесь гидроксидов металлов центрифугировали, высушивали при 115 °С (промежуточное соединение), а далее прокаляли при 1500 °С в течение 16 ч (конечный продукт).

РФА проводили в режимах, приведенных в табл. 3, с увеличением времени экспозиции (40 с для всех элементов) для накопления сигнала. При построении градуировочной зависимости для каждого элемента параметры регрессионной модели выбирали с учетом компенсации фона и межэлементных влияний. В модели для иттербия присутствуют слагаемые, пропорциональные произведениям $I(YbLa_1) \cdot I(NbKa)$ и $I(YbLa_1) \cdot I(YKa)$; в случае иттрия учтено влияние NbKa на аналитическую линию YKa.

Обсуждение результатов

Результаты РФА-МФП. Результаты определения элементов в промежуточных соединениях (высушенной смеси гидроксидов) и в прокаленных при высокой температуре конечных продуктах состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ представлены в табл. 3. Полученные результаты сопоставляли с расчетными содержаниями элементов в пробах стехиометрического состава (без учета кислорода).

Таблица 2. Выбранные аналитические линии элементов и условия проведения РФА

Table 2. Selected analytical lines and experimental conditions of XRF

Элемент	Аналитическая линия	Длина волны, мÅ	Кристалл-анализатор	Порядок отражения	Время экспозиции, с	Ток трубки, мА
Y	Kα	830,2	LiF200	1	10	0,1
Yb	Lα	1672,0	C002	2	10	0,5
Nb	Kβ	664,2	LiF200	2	30	3,5

Результаты, полученные с использованием МФП, довольно близки к ожидаемому составу. Следует отметить, что РФА-МФП целесообразно использовать для идентификации и полуколичественного анализа при установлении предварительного состава керамики, содержащей РЗЭ. Для определения количественного состава ВЭК необходимо построение градуировочных зависимостей.

Результаты РФА с построением градуировочной зависимости. В табл. 4 представлены результаты определения Y, Yb и Nb в промежуточных соединениях и керамических образцах по построенным градуировочным зависимостям.

Для оценки правильности определения и построения градуировочных зависимостей использовали серию реальных проб состава $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$, Y_2YbNbO_7 , $Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$, YYb_2NbO_7 как итоговых, так и промежуточных соединений.

При оценке прецизионности в условиях повторяемости для каждого значения концентрации были рассчитаны относительное стандартное (среднеквадратическое) отклонение RSD и доверительный интервал $\pm \Delta$ ($P = 95\%$).

Правильность определения компонентов ВЭК оценивали, сравнивая полученные результаты РФА реальных образцов с данными независимого метода (АЭС-ИСП). В качестве контрольных опорных значений также использовали расчетные значения содержаний.

Как видно, из представленных данных, между результатами, полученными методами РФА и ИСП-АЭС нет значимых различий. Относительная погрешность полученных результатов РФА с построением градуировочной зависимости не превышала 0,9 % для Y, 1,2 % для Yb и 1,6 % для Nb. Предложенные способы подготовки образцов сравнения и построения градуировочных зависи-

мостей для анализа ВЭК позволяют определять основные компоненты в образцах сложного состава с достаточной точностью и приемлемой для поставленной задачи чувствительностью.

Заключение

На основе проведенных исследований разработана двухстадийная методика рентгеноспектрального анализа параниобатов РЗЭ состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$. Исследована возможность применения МФП для анализа керамических образцов, содержащих РЗЭ, и выбраны условия проведения РФА (спектральные линии, сила тока рентгеновской трубки, время экспозиции). Разработаны и синтезированы образцы сравнения, с использованием которых построены градуировочные зависимости для рентгенофлуоресцентного определения компонентов параниобатов в широком диапазоне концентраций (3,16 – 56,55 % масс. Y; 8,78 – 71,70 % масс. Yb; 12,83 – 19,70 % масс. Nb). Относительное стандартное отклонение не превышало 0,66 %, относительная погрешность составила не более 1,63 %. В дальнейшем планируются реализация данного подхода для анализа керамических параниобатов более сложного состава (3 – 5 РЗЭ), а также разработка и аттестация стандартных образцов ВЭК.

Финансирование

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Osés C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics / Nat. Rev. Mater. 2020. Vol. 5. P. 295 – 309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8
- Wright A. J., Wang Q., Huang C., et al. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of flu-

Таблица 3. Результаты определения элементов в промежуточных соединениях и образцах ВЭК методом РФА-МФП (% масс.)

Table 3. Results of analysis of intermediate compounds and ceramic samples by XRF-MFP (wt.%)

	Y		Yb		Nb	
	РФА-МФП	Расчетное содержание	РФА-МФП	Расчетное содержание	РФА-МФП	Расчетное содержание
Промежуточные соединения синтеза						
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	48,59	55,33	21,36	21,54	30,05	23,12
Y_2YbNbO_7	36,96	40,07	40,28	38,99	23,76	20,94
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	25,57	27,45	52,17	53,43	22,26	19,12
YYb_2NbO_7	16,25	16,84	64,17	65,56	18,57	17,60
Образцы керамики						
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	50,19	55,33	21,12	21,54	29,44	23,12
Y_2YbNbO_7	36,25	40,07	40,46	38,99	23,30	20,94
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	25,18	27,45	52,88	53,43	21,95	19,12
YYb_2NbO_7	16,35	16,84	64,86	65,56	18,79	17,60

Таблица 4. Результаты анализа промежуточных соединений и керамических образцов методами РФА и АЭС-ИСП ($n = 3; P = 0,95$)**Table 4.** Results of the analysis of intermediate compounds and ceramic samples by XRF and ICP-AES ($n = 3; P = 0.95$)

	Определяемый элемент	РФА, $X \pm \Delta$, % масс.	<i>RSD</i> , %	АЭС-ИСП, $X \pm \Delta$, % масс.	Расчетное содержание, % масс.
Промежуточные соединения синтеза					
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	Y	43,50 ± 0,31	0,30	43,31 ± 0,49	43,27
	Yb	16,76 ± 0,20	0,48	16,79 ± 0,14	16,84
	Nb	18,24 ± 0,18	0,44	17,98 ± 0,22	18,09
Y_2YbNbO_7	Y	31,75 ± 0,30	0,41	32,21 ± 0,32	31,99
	Yb	31,53 ± 0,37	0,51	30,95 ± 0,26	31,14
	Nb	16,57 ± 0,27	0,66	16,55 ± 0,21	16,72
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	Y	22,25 ± 0,15	0,28	22,44 ± 0,25	22,31
	Yb	43,49 ± 0,35	0,34	43,72 ± 0,41	43,42
	Nb	15,41 ± 0,24	0,65	15,38 ± 0,16	15,42
YYb_2NbO_7	Y	13,85 ± 0,12	0,44	13,95 ± 0,10	13,89
	Yb	54,22 ± 0,31	0,24	54,34 ± 0,43	54,08
	Nb	14,48 ± 0,07	0,21	14,60 ± 0,18	14,52
Образцы керамики					
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	Y	43,47 ± 0,26	0,25	43,56 ± 0,44	43,27
	Yb	16,74 ± 0,12	0,30	16,73 ± 0,13	16,84
	Nb	18,13 ± 0,07	0,17	18,21 ± 0,22	18,09
Y_2YbNbO_7	Y	31,62 ± 0,28	0,38	31,83 ± 0,30	31,99
	Yb	31,82 ± 0,35	0,47	31,32 ± 0,34	31,14
	Nb	16,79 ± 0,12	0,30	16,65 ± 0,17	16,72
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	Y	22,25 ± 0,10	0,18	22,15 ± 0,25	22,31
	Yb	43,00 ± 0,29	0,53	43,20 ± 0,39	43,42
	Nb	15,52 ± 0,18	0,45	15,63 ± 0,16	15,42
YYb_2NbO_7	Y	13,83 ± 0,08	0,29	13,72 ± 0,15	13,89
	Yb	54,26 ± 0,40	0,07	54,24 ± 0,44	54,08
	Nb	14,50 ± 0,08	0,28	14,68 ± 0,16	14,52

orite oxides / J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 40. P 2120 – 2129. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015

- Chen L., Wang Y., Hu M., et al. Achieved limit thermal conductivity and enhancements of mechanical properties in fluorite RE_3NbO_7 via entropy engineering / Appl. Phys. Lett. 2021. Vol. 118. N 7.071905. DOI: 10.1063/5.0037373
- Zhao Z., Chen H., Xiang H., et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications / J. Adv. Ceram. 2020. Vol. 9. P 303 – 311. DOI: 10.1007/s40145-020-0368-7
- Chen L., Wang Y., Zheng Q., Feng J. Structures, and Thermophysical Properties Characterizations of $(La_{1-x}Ho_x)_3NbO_7$ Solid Solutions as Thermal Barrier Coatings / Front. Mater. 2021. Vol. 8. 703098. DOI: 10.3389/fmats.2021.703098
- Chen L., Wu P., Song P., Feng J. Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 ($RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$) ceramics / J. Am. Ceram. Soc. 2018. Vol. 101. P 4503 – 4508. DOI: 10.1111/jace.115798
- Кульметьева В. Б., Вохмянин Д. С. Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2 - 7Y_2O_3$ / Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. Т. 1. С. 42 – 51. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-1-42-51
- Marques A. P. A. de, Künzel R., Umisedo N. K., et al. Tm³⁺ doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor / J. Alloys Comp. 2018. Vol. 735. P 707 – 717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.225
- Li B., Huang X., Guo H., Zeng Y. Energy transfer and tunable photoluminescence of $LaBWO_6: Tb^{3+}, Eu^{3+}$ phosphors for near-UV white LEDs / Dyes Pigm. 2017. Vol. 150. P 67 – 72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.003
- Yadav R., Singh S. K., Verma R. K., Rai S. B. Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped Y_2O_3 phosphor / Chem. Phys. Lett. 2014. Vol. 599. P 122 – 126. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.03.025
- Yang Z., Zhu J., Yan D., et al. Preparation and upconversion emission properties of Yb, Er co-doped $Y_2Ti_2O_7$ upconversion inverse opal / Opt. Mater. 2012. Vol. 34. P 1771 – 1775. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.04.017
- Liao J., Nie L., Liu S., et al. Yb³⁺ concentration dependence of upconversion luminescence in $Y_2Sn_2O_7: Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanophosphors / Journal of Materials Science. 2014. Vol. 49. P 6081 – 6086. DOI: 10.1007/s10853-014-8334-9
- Chen L., Li B., Guo J., et al. High-entropy perovskite $RETa_3O_9$ ceramics for high-temperature environmental/thermal barrier coatings / J. Adv. Ceram. 2022. Vol. 11. P 556 – 569. DOI: 10.1007/s40145-021-0556-0
- Ebeoglugil Faruk M. Processing and characterization of $Tb_2O_3-ZrO_2$ insulation coatings by sol-gel technique for high temperature applications / J. Aust. Ceram. Soc. 2017. Vol. 53. P 129 – 141. DOI: 10.1007/s41779-016-0017-3
- Mauer G., Sebold D., Vaßen R., Stöver D. Improving Atmospheric Plasma Spraying of Zirconate Thermal Barrier Coatings Based on Particle Diagnostics / J. Therm. Spray Technol. 2012. Vol. 21. P 363 – 371. DOI: 10.1007/s11666-011-9706-1

16. Sun G., Wang W., Sun X. Microstructure and thermal properties of high-entropy RE₃MO₇-type ceramics with multiple cations at RE and M sites / *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. N 6. P. 8589 – 8595. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.069
17. Haoming Z., Yan F., Xiaoge C., et al. Thermal properties of La₃TaO₇ and La₂AlTaO₇ oxides / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 1. P. 755 – 759. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.00
18. Sarkar A., Loho C., Velasco L., et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 12167 – 12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E
19. Мазилин И. В., Балдаев Л. Х., Дробот Д. В. и др. Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана / *Перспективные материалы.* 2013. № 7. С. 21 – 30.
20. Tang X.-D., Ye H.-Q., Liu H., et al. A novel visible-light-driven photocatalyst Sm₂InNbO₇ for H₂ or O₂ evolution / *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 484. N 1 – 3. P. 48 – 53. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.11.003
21. Schramm R. Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements / *Phys. Sci. Rev.* 2016. Vol. 1. N 9. P. 20160061. DOI: 10.1515/psr-2016-0061
22. Sitko R., Zawisza B., Czaja M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20. P. 741 – 745. DOI: 10.1039/B502994E
23. Бондаренко А. В., Белоновский А. В., Кацман Я. М. Применение метода фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе пылевых продуктов обогащения руд / *Горная промышленность.* 2021. № 5 – 2. С. 84 – 88.
24. Beckhoff B., Kanngießler B., Langhoff N., et al. Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis. Part 5. Quantitative Analysis. — Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. — 863 p.
25. Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
26. Калинин Б. Д. Расширение аналитических возможностей рентгенофлуоресцентного анализа на принципах теоретических коррекций межэлементных влияний. дис. ... докт. хим. наук. — Санкт-Петербург, 2008. — 342 с.
8. Marques A. P. A. de, Künzel R., Umisedo N. K., et al. Tm³⁺-doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor / *J. Alloys Comp.* 2018. Vol. 735. P. 707 – 717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.225
9. Li B., Huang X., Guo H., Zeng Y. Energy transfer and tunable photoluminescence of LaBWO₆: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors for near-UV white LEDs / *Dyes Pigm.* 2017. Vol. 150. P. 67 – 72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.003
10. Yadav R., Singh S. K., Verma R. K., Rai S. B. Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ phosphor / *Chem. Phys. Lett.* 2014. Vol. 599. P. 122 – 126. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.03.025
11. Yang Z., Zhu J., Yan D., et al. Preparation and upconversion emission properties of Yb, Er co-doped Y₂Ti₂O₇ upconversion inverse opal / *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34. P. 1771 – 1775. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.04.017
12. Liao J., Nie L., Liu S., et al. Yb³⁺ concentration dependence of upconversion luminescence in Y₂Sn₂O₇: Yb³⁺/Er³⁺ nanophosphors / *Journal of Materials Science.* 2014. Vol. 49. P. 6081 – 6086. DOI: 10.1007/s10853-014-8334-9
13. Chen L., B. Li B., Guo J., et al. High-entropy perovskite RE₃Ta₃O₉ ceramics for high-temperature environmental/thermal barrier coatings / *J. Adv. Ceram.* 2022. Vol. 11. P. 556 – 569. DOI: 10.1007/s40145-021-0556-0
14. Ebeoglugil Faruk M. Processing and characterization of Tb₂O₃-ZrO₂ insulation coatings by sol-gel technique for high temperature applications / *J. Aust. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 53. P. 129 – 141. DOI: 10.1007/s41779-016-0017-3
15. Mauer G., Sebold D., Vaßen R., Stöver D. Improving Atmospheric Plasma Spraying of Zirconate Thermal Barrier Coatings Based on Particle Diagnostics / *J. Therm. Spray Technol.* 2012. Vol. 21. P. 363 – 371. DOI: 10.1007/s11666-011-9706-1
16. Sun G., Wang W., Sun X. Microstructure and thermal properties of high-entropy RE₃MO₇-type ceramics with multiple cations at RE and M sites / *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. N 6. P. 8589 – 8595. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.069
17. Haoming Z., Yan F., Xiaoge C., et al. Thermal properties of La₃TaO₇ and La₂AlTaO₇ oxides / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 1. P. 755 – 759. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.00
18. Sarkar A., Loho C., Velasco L., et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 12167 – 12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E
19. Mazilin I. V., Baldaev L. H., Drobot D. V., et al. Thermal and thermophysical properties of heat-protective coatings based on lanthanum zirconate / *Persp. Mater.* 2013. N 7. P. 21 – 30 [in Russian].
20. Tang X.-D., Ye H.-Q., Liu H., et al. A novel visible-light-driven photocatalyst Sm₂InNbO₇ for H₂ or O₂ evolution / *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 484. N 1 – 3. P. 48 – 53. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.11.003
21. Schramm R. Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements / *Phys. Sci. Rev.* 2016. Vol. 1. N 9. P. 20160061. DOI: 10.1515/psr-2016-0061
22. Sitko R., Zawisza B., Czaja M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20. P. 741 – 745. DOI: 10.1039/B502994E
23. Bondarenko A. V., Belonovsky A. V., Katsman Ya. M. Application of fundamental parameter method in X-ray fluorescence analysis of pulp products in ore concentration / *Gorn. Prom.* 2021. N 5 – 2. P. 84 – 88 [in Russian].
24. Beckhoff B., Kanngießler B., Langhoff N., et al. Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis. Part 5, Quantitative Analysis. — Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. — 863 p.
25. Borkhodoev V. Ya. X-ray fluorescence analysis of rocks using the method of fundamental parameters. — Магадан: СВКНИИ FEB RAS, 1999. — 279 p. [in Russian].
26. Kalinin B. D. Expanding the analytical capabilities of X-ray fluorescence analysis on the principles of theoretical corrections of interelement influences. Doctoral Thesis. — St. Petersburg, 2008. — 342 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics / *Nat. Rev. Mater.* 2020. Vol. 5. P. 295 – 309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8
2. Wright A. J., Wang Q., Huang C., et al. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 2120 – 2129. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015
3. Chen L., Wang Y., Hu M., et al. Achieved limit thermal conductivity and enhancements of mechanical properties in fluorite RE₃NbO₇ via entropy engineering / *Appl. Phys. Lett.* 2021. Vol. 118. N 7.071905. DOI: 10.1063/5.0037373
4. Zhao Z., Chen H., Xiang H., et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications / *J. Adv. Ceram.* 2020. Vol. 9. P. 303 – 311. DOI: 10.1007/s40145-020-0368-7
5. Chen L., Wang Y., Zheng Q., Feng J. Structures, and Thermophysical Properties Characterizations of (La_{1-x}Ho_x)₃NbO₇ Solid Solutions as Thermal Barrier Coatings / *Front. Mater.* 2021. Vol. 8. 703098. DOI: 10.3389/fmats.2021.703098
6. Chen L., Wu P., Song P., Feng J. Potential thermal barrier coating materials: RE₃NbO₇ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics / *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 4503 – 4508. DOI: 10.1111/jace.115798
7. Kul'met'eva V. B., Vokhmyanin D. S. Influence of the concentration of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on ZrO₂-₇Y₂O₃ / *Izv. Vuzov. Porosh. Met. Funkts. Pokryt.* 2019. Vol. 1. P. 42 – 51 [in Russian]. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-1-42-51

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-20-26>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭКСТРАКЦИОННЫМ ВЫМОРАЖИВАНИЕМ АНАЛИТОВ

© Татьяна Артемовна Червонная¹, Татьяна Николаевна Мусорина¹,
Зауаль Ахлоович Темердашев^{1*}, Виктор Николаевич Бехтерев²,
Ирина Григорьевна Корпакова¹

¹ Кубанский государственный университет, Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;
*e-mail: temza@kubsu.ru

² Бюро судебно-медицинской экспертизы № 2 министерства здравоохранения Краснодарского края, Россия, 354057,
г. Сочи, ул. Туапсинская, д. 1.

*Статья поступила 8 февраля 2024 г. Поступила после доработки 29 февраля 2024 г.
Принята к публикации 27 марта 2024 г.*

Разработана методика определения полихлорированных бифенилов (ПХБ) в водах с предварительным концентрированием аналитов путем экстракционного вымораживания под действием центробежных сил (ЭВЦ). В соответствии с построенной математической моделью экстракции с использованием трехфакторного плана Бокса – Бенкена значимым фактором является содержание ацетонитрила в экстракционной смеси, а незначимыми — степень хлорированности ПХБ и концентрация аналитов. Анализ площади поверхности данной модели позволил установить область оптимальных значений концентрации ацетонитрила в диапазоне от 14 до 21 %. Содержание ацетонитрила в экстракционной смеси 15 % обеспечивало максимальные степени извлечения 7 различных ПХБ (>92 %) в широком диапазоне их концентраций (1,0 – 5000 нг/л). Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости результатов анализа находились в диапазоне 4,2 – 6,8 % и 5,3 – 8,1 % соответственно при погрешности определения аналитов 10 – 15 %. Нефтяные углеводороды не извлекались в ацетонитрильный экстракт и не мешали определению ПХБ, что также обеспечивало более продолжительную работу детектора без потери чувствительности. Соэкстрагирование полиароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов не влияло на извлечение ПХБ из вод (95 – 100 %) и не сказывалось на метрологических показателях методики определения.

Ключевые слова: экстракционное вымораживание; полихлорированные бифенилы; природные воды; газовая хроматография — масс-спектрометрия.

GC-MS DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN WATER USING EXTRACTIVE FREEZING-OUT OF ANALYTES

© Tatiana A. Chervonnaya,¹ Tatiana N. Musorina,¹ Zauaal A. Temerdashev,^{1*}
Victor N. Bekhterev,² Irina G. Korpakova¹

¹ Kuban State University, 149, Stavropolskaya ul., Krasnodar, 350040, Russia; *e-mail: temza@kubsu.ru

² Forensic Medical Examination Bureau No. 2 of the Ministry of Health of Krasnodar Region, 1, Tuapsinskaya ul., Sochi, 354057, Russia.

Received February 8, 2024. Revised February 29, 2024. Accepted March 27, 2024.

A method for determining polychlorinated biphenyls (PCBs) in water using the method of concentrating analytes through extractive freezing-out under the effect of a centrifugal forces (EFC) has been developed. A mathematical model for analyte extraction using a three-factor Box-Behnken design demonstrated that the content of acetonitrile in the extraction mixture is a significant factor, whereas the degree of PCBs chlorination and the concentration of analytes are insignificant parameters. Analysis of the surface area of the model allowed the determination of the optimal range of the acetonitrile concentration, which fell between 14 and 21%. A 15% content of acetonitrile in the extraction mixture provided maximum extraction efficiency for 7 different PCBs (>92%) across a wide range of analyte concentrations (1.0 – 5000 ng/liter). The relative standard deviations in the repeatability and reproducibility range from 4.2 to 6.8% and 5.3 to 8.1%, respectively, the accuracy of analyte determination being 10 – 15%. Petroleum hydrocarbons were not extracted into the acetonitrile extract and did not interfere with the determination of PCBs, which

provided longer operation of the detector without any loss in the sensitivity. Co-extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated pesticides did not affect the extraction of PCBs from water (95–100%) and did not touch on the metrological indicators of the determination procedure.

Keywords: extractive freezing-out; polychlorinated biphenyls; natural water; gas chromatography mass-spectrometry (GC-MS).

Введение

Благодаря ряду уникальных теплофизических и электроизоляционных свойств полихлорированные бифенилы (ПХБ) в начале прошлого столетия нашли широкое применение при изготовлении различного оборудования (конденсаторы, изоляторы и др.) [1]. Но ввиду высокой токсичности и устойчивости к воздействию окружающей среды эти вещества даже в низких концентрациях стали представлять серьезную экологическую опасность, поэтому материалы на их основе были запрещены [2]. В настоящее время ПХБ могут попадать в водные объекты в ходе вторичного загрязнения, высвобождаясь из твердых осадков, почв и донных отложений [3, 4]. К тому же недооцененным представляется вклад производства красок и пигментов, где ПХБ являются побочными продуктами, а их концентрации могут достигать 1000 мг/кг [5].

Растворимость ПХБ в воде невысока и снижается с увеличением степени хлорированности бифенильного кольца [6], что обуславливает их склонность к агрегации на взвешенных веществах и минимизации содержания в толще воды [7, 8]. Однако в литературе есть данные о достаточно высоких концентрациях ПХБ в неочищенных промышленных водах [9]. Для получения достоверных результатов анализа такого рода объектов необходимо учитывать определенные требования к технике экстракции аналитов при разработке пробоподготовки.

Существуют различные варианты твердофазной (ТФЭ) и жидкостной экстракции (ЖЭ) ПХБ из вод [10]. Жидкостная экстракция гексаном, хлороформом и дихлорметаном является традиционным способом извлечения органических веществ из природных вод [11]. Несмотря на простоту реализации ЖЭ, этот способ неселективен, и велика вероятность соэкстрагирования матричных компонентов. Варианты твердофазной экстракции лишены этого недостатка, поскольку современные подходы подразумевают применение селективных покрытий для извлечения определенных групп аналитов [12, 13]. Однако материалы сорбентов, как правило, требуют значительного времени на их подготовку к работе и могут обладать эффектом памяти, что приводит к определенным ресурсозатратам и увеличивает продолжительность анализа [14].

В этом плане интересно экстракционное вымораживание аналитов, основанное на примене-

нии смешивающегося с водой экстрагента, и их разделение в условиях низких температур (от –10 до –40 °С) [15]. В качестве экстрагента преимущественно применяют ацетонитрил, не замерзающий в этих условиях и хорошо отделяющийся от кристаллической фазы образца. Экстракция аналитов вымораживанием позволяет значительно сократить объем требуемого органического растворителя без снижения степени их извлечения. Развитием данного способа является техника экстракционного вымораживания под действием центробежных сил (ЭВЦ), где извлечение компонентов, концентрирование и очистка экстракта протекают в одну стадию при использовании малых количеств органического растворителя для экстракции, а фильтрование и осушение экстракта при этом происходят в процессе вымораживания [16]. Сочетание процессов вымораживания и центрифугирования позволяет получить воспроизводимые по объему экстракты, обеспечивающие извлечение и концентрирование аналитов. Успешное применение данного подхода продемонстрировано при экстрагировании ПАУ из почв и донных отложений, где степени извлечения большинства аналитов составляли от 80 до 97 % [17]. Эффективность ЭВЦ-извлечения ПАУ и его экспрессность сравнимы с соответствующими показателями при твердофазной (83–100 %) и жидкость-жидкостной (57–100 %) микроэкстракции.

Определение ПХБ традиционно проводят методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата [18], однако с точки зрения надежности идентификации аналитов в сложной матрице природной воды целесообразно применять газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) [19].

Цель данного исследования — разработка методики ГХ-МС определения полихлорированных бифенилов в водах с использованием техники экстракционного вымораживания под действием центробежных сил.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были модельные образцы с добавками аттестованных растворов ПХБ, приготовленные из пресной воды озера Карасун г. Краснодара и изначально не содержащие аналитов. Образцы воды отбирали в бутылки из темного стекла и хранили до анализа при 4 °С.

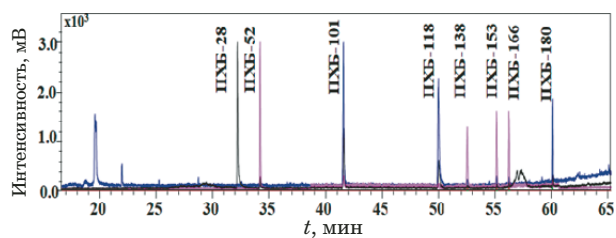


Рис. 1. Хроматограмма ацетонитрильного ЭВЦ-экстракта модельного образца воды с концентрацией каждого ПХБ 50 нг/л

Fig. 1. Chromatogram of the acetonitrile extract of a water model sample with a concentration of each PCB of 50 ng/liter

Материалы и реактивы. В работе использовали стандартные образцы полихлорбифенилов — смесь ПХБ (ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180), ПХБ-118 в изооктане с концентрацией каждого аналита 10 мкг/мл (Dr. Ehrenstorfer, Германия). В качестве внутреннего стандарта применяли ПХБ-166 в изооктане с концентрацией 10 мкг/мл (Dr. Ehrenstorfer, Германия).

Экстракционные исследования проводили с ацетонитрилом (gradient grade, $\geq 99,9\%$) (Sigma-Aldrich, США), ацетоном (HPLC grade, $\geq 99,8\%$) и гексаном (ACS reagent grade, $99,5\%$) (Merck, Германия).

Оборудование. Для проведения хроматографических исследований применяли газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором Shimadzu GC-2010 (Япония), хроматографическую систему с моноквадрольным масс-спектрометрическим детектором Shimadzu GCMS-QP2020 (Япония). Идентификацию аналитов проводили с использованием интегрированных библиотек масс-спектров Wiley8 и NIST-17.1 и времен удерживания индивидуальных стандартных растворов ПХБ. Для экстракционного вымораживания под действием центробежных сил применяли криоэкстрактор «ЭВЦ-1» (Россия). Для разделения аналитов использовали капиллярную колонку Zebron-5ms (60 м, 0,25 мм \times 0,25 мкм) с привитой фазой — 5 % полисиариллен + 95 % диметилполисилоксан.

Обсуждение результатов

ГХ-МС определение ПХБ в воде. Полученный после процедуры ЭВЦ экстракт сочетаем с ГХ-МС определением органических соединений в природных объектах [17]. Температурную программу термостата при ГХ-МС определении аналитов подбирали экспериментально с учетом возможного присутствия компонентов матрицы: 60 °C/1 мин — нагрев 15 °C/мин — 170 °C/3 мин — нагрев 10 °C/мин — 280 °C/8 мин — нагрев 10 °C/мин — 290 °C/25 мин. Режим мониторинга заданных ионов (SIM) с m/z 252, 296, 326, 360, 392 обеспечивал чувствительность определения и минимизацию влияния матрицы. Хроматограмма ЭВЦ-экстракта модельного образца воды приведена на рис. 1. Пределы обнаружения и определения исследуемых ПХБ составили 0,40 и 1,0 нг/л соответственно при стандартном отклонении 4 – 9 %. Для интегрирования пиков хроматограмм применяли программное обеспечение GCMSsolution Version 4.45.

Математическое обоснование оптимизации процедуры пробоподготовки воды с использованием ЭВЦ. Для оптимизации экстракционного вымораживания под действием центробежных сил применяли трехфакторный дизайн эксперимента Бокса – Бенкена на трех уровнях. Построение математической модели для оптимизации процедуры ЭВЦ полихлорбифенилов из вод и интерпретацию данных проводили с использованием программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0 [20].

В качестве независимых переменных выбрали концентрацию аналитов — 1, 50 и 100 нг/л, содержание ацетонитрила в экстракционной смеси — 10, 15 и 20 %, степень хлорированности бифенильного кольца — ди-, пента- и гептахлорбифенилы. Диапазон содержания ацетонитрила в смеси определялся возможностью концентрирования аналитов и количественного отделения экстракта от кристаллической фазы, отделение наблюдали при содержании в системе более 10 % ацетонитрила [17]. При меньших содержаниях экстракт, по-видимому, капиллярными силами втягивается в поры образующейся фазы льда. Пакет Design of Experiment программного обеспечения STATISTICA, version 13.3.0, позволяет

Таблица 1. Результаты оценки математической модели ЭВЦ экстракции ПХБ из вод с использованием дизайна Бокса – Бенкена

Table 1. Results of evaluating the mathematical model of extractive freezing-out of PCBs from water using the Box – Behnken design

Фактор	Коэффициент		Значимость
	Линейный	Квадратичный	
$C_{\text{ПХБ}}$, нг/л	0,14871	0,21523	Незначим
$C_{\text{ацетонитрил}}$, %	0,01269	0,00911	Значим
Степень хлорированности ПХБ	0,69998	0,74561	Незначим

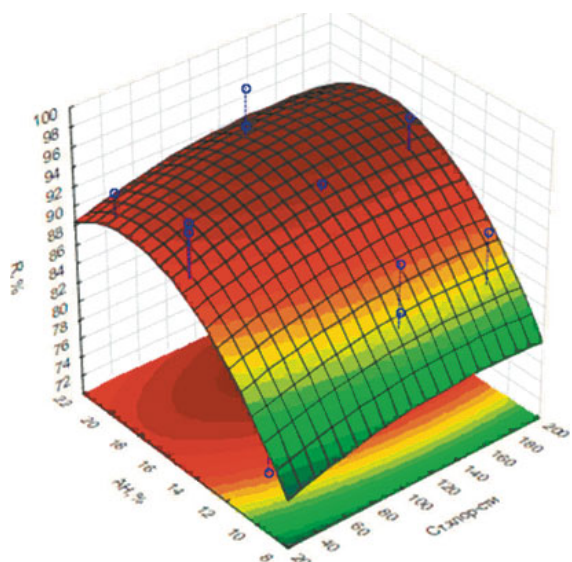


Рис. 2. Область оптимальных значений содержания ацетонитрила в экстракционной смеси

Fig. 2. Region of optimal values of acetonitrile in the extraction mixture

прогнозировать и оптимизировать условия экстракции. Фактор являлся статистически значимым, если p -value для рассчитанных коэффициентов менее 0,05 (табл. 1). Полученные данные указывают, что концентрация ПХБ и степень хлорированности бифенилов не являются определяющими.

Ожидаемо значимым оказалось содержание ацетонитрила в экстракционной смеси. С использованием анализа площади поверхности полученной модели установлена область оптимальных значений содержания ацетонитрила — от 14 до 21 % (рис. 2).

Эмпирическим путем из полученной в ходе анализа поверхности области оптимальных значений содержания ацетонитрила с шагом в 1 % устанавливали концентрацию ацетонитрила в системе, при которой степени извлечения аналитов были бы максимальными. Исследования проводили с использованием образца природной воды объемом 9,5 мл с добавкой стандартного раствора ПХБ 50 нг/л. Экстракционное вымораживание аналитов под действием центробежных сил проводили в оптимизированных условиях — при скорости 4000 мин⁻¹ и температуре — 29 ± 2 °С в течение 20 мин [16, 17]. Из рис. 3 видно, что степени извлечения ПХБ повышаются от 14 к 15 % ацетонитрила. Данный эффект можно объяснить более качественным отделением экстракта от твердой фазы с увеличением объема экстрагента в системе. С дальнейшим увеличением концентрации ацетонитрила степени извлечения ПХБ не повышались, поэтому для концентрирования аналитов и повышения экологичности способа пробоподготовки использовали

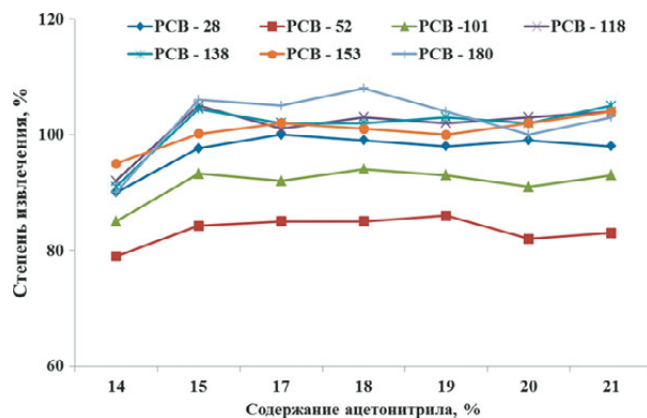


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ПХБ от концентрации ацетонитрила в экстракционной смеси

Fig. 3. Dependence of PCB extraction efficiency on the concentration of acetonitrile in the extraction mixture

объем экстрагента 1,7 мл (15 % в экстракционной смеси).

Полученные результаты позволили установить оптимальные условия пробоподготовки водных образцов с использованием ЭВЦ: в центрифужную пробирку вносили 9,5 мл исследуемого образца и 1,7 мл ацетонитрила, затем проводили ЭВЦ при скорости вращения ротора центрифуги 4000 мин⁻¹ и температуре морозильной установки 29 ± 2 °С в течение 20 мин. Полученный ацетонитрильный экстракт декантировали в герметичные флаконы для последующего хроматографирования.

Апробация разработанной процедуры ЭВЦ. Поскольку в зависимости от интенсивности антропогенного воздействия на исследуемую территорию ПХБ в природных водах могут находиться в широком диапазоне концентраций, исследовали эффективность извлечения ПХБ из растворов различной концентрации (табл. 2). Из табл. 2 видно, что эффективность извлечения 7 ПХБ превышала 92 %.

Повторяемость результатов анализа оценивали по 16 параллельным измерениям для двух уровней концентраций — 1,0 и 500 нг/л каждого аналита, воспроизводимость — по результатам шестидневного эксперимента. Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости для аналитов находились в диапазоне 4,2 – 6,8 и 5,3 – 8,1 % соответственно, погрешность определения аналитов — 10 – 15 %.

Помимо ПХБ в реальных образцах природных вод могут присутствовать и другие органические загрязнители, которые могут оказывать мешающее влияние при определении аналитов — полиароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические пестициды (ХОП), компоненты нефтяного происхождения. Для оценки данного влияния анализировали модельный образец воды, который наряду с ПХБ содержал

ПАУ (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, флуорантен, пирен, фенантрен, антрацен, хризен, бенз[а]антрацен, бенз[а]пирен, бенз[к]флуорантен, бенз[б]флуорантен, бенз[g,h,i]перилен, дибенз[а,h]антрацен) и ХОП (альдрин, дильдрин, эльдрин, эндосульфан, α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, *o,n*-ДДД, *n,n*-ДДД, *o,n*-ДДТ, *n,n*-ДДТ, *o,n*-ДДЕ, *n,n*-ДДЕ и гексахлорбензол). Исследования проводили для трех уровней содержания каждого ПХБ — 0,1, 0,5 и 1 мкг/л — в присутствии ПАУ и ХОП в концентрациях, соответствующих данным о содержаниях поллютантов в природных водах различных регионов [21 – 23]. Методом «введено — найдено» установили, что присутствие в матрице ХОП и ПАУ в диапазоне содержаний 0,02 – 5 мкг/л не влияет на определение ПХБ (табл. 3).

Помимо суперэкоксикантов в природную воду могут поступать нефтяные углеводороды, и их содержание может достигать сотен мкг/л, особенно вблизи центров с высокой антропогенной нагрузкой [24]. Хроматографирование таких загрязненных экстрактов без дополнительной стадии очистки от компонентов матрицы может приводить к резкому снижению чувствительности масс-спектрометрического детектора [25], что делает необходимым очистку экстрактов перед хроматографированием. Влияние нефтяных

углеводородов оценивали при анализе модельных образцов природной воды с добавкой ПХБ (по 500 нг/л каждого), загрязненных дизельным топливом. Для оценки эффективности очистки экстрактов проводили пробоподготовку согласно аттестованной методике определения ПХБ в природных водах [26]. Хроматографирование выделенных экстрактов проводили на капиллярной колонке SUPELCOWAX 10 (60 м, 0,32 мм × 0,5 мкм) с ГХ-ПИД-детектированием в соответствии с условиями анализа ФР.1.31.2013.16638 (рис. 4). При подготовке образца воды по аттестованной методике происходит соэкстрагирование нефтяных углеводородов (см. рис. 4, хроматограмма 1), а при ЭВЦ их концентрация в экстракте оказывается ниже предела обнаружения 0,05 мкг/мл (см. рис. 4, хроматограмма 2), что обеспечивает более длительную работу детектора без потери чувствительности. При этом важно отметить, что в условиях данного эксперимента степени извлечения полихлорбифенилов оставались на уровне 95 – 100 %.

Разработанная методика ГХ-МС определения ПХБ в водах с использованием ЭВЦ обеспечила эффективное извлечение аналитов с одновременной очисткой экстракта от нефтяных макрокомпонентов матрицы, при этом присутствие на уровне 0,02 – 5 мкг/л ПАУ и ХОП не оказывало

Таблица 2. Степени извлечения (%) ПХБ из природной воды с использованием ЭВЦ

Table 2. Degree of PCB extraction (extraction efficiency, %) from natural water using extractive freezing-out

ПХБ	Концентрация ПХБ, нг/л			
	1,0	50	500	5000
ПХБ-28	92 ± 2	94 ± 2	98 ± 2	96 ± 2
ПХБ-52	95 ± 2	96 ± 2	95 ± 2	92 ± 2
ПХБ-101	93 ± 1	98 ± 1	96 ± 1	90 ± 1
ПХБ-118	92 ± 3	101 ± 2	103 ± 2	92 ± 3
ПХБ-138	94 ± 2	100 ± 2	104 ± 2	93 ± 2
ПХБ-153	95 ± 3	99 ± 3	98 ± 3	93 ± 3
ПХБ-180	93 ± 3	102 ± 3	99 ± 3	94 ± 3

Таблица 3. Результаты определения ПХБ в образцах воды в присутствии ПАУ и ХОП ($n = 2$; $P = 0,95$)

Table 3. Results of PCB determination in water samples in the presence of PAH and OCPs ($n = 2$; $P = 0.95$)

Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л						
ПХБ	ПАУ, ХОП	ПХБ-28	ПХБ-52	ПХБ-101	ПХБ-118	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-180
0,1	0,02	0,098 ± 0,014	0,093 ± 0,010	0,101 ± 0,012	0,105 ± 0,009	0,103 ± 0,008	0,095 ± 0,006	0,097 ± 0,007
	0,1	0,092 ± 0,013	0,095 ± 0,011	0,095 ± 0,011	0,099 ± 0,009	0,97 ± 0,08	0,101 ± 0,006	0,092 ± 0,006
	0,5	0,096 ± 0,013	0,097 ± 0,011	0,098 ± 0,012	0,100 ± 0,009	0,99 ± 0,08	0,098 ± 0,006	0,099 ± 0,007
0,5	0,1	0,45 ± 0,06	0,48 ± 0,05	0,52 ± 0,06	0,50 ± 0,05	0,49 ± 0,04	0,51 ± 0,03	0,48 ± 0,03
	0,5	0,47 ± 0,07	0,51 ± 0,06	0,47 ± 0,06	0,52 ± 0,05	0,53 ± 0,04	0,50 ± 0,03	0,53 ± 0,04
	2,5	0,46 ± 0,06	0,50 ± 0,06	0,48 ± 0,06	0,48 ± 0,04	0,46 ± 0,04	0,47 ± 0,03	0,47 ± 0,03
1,0	0,2	1,0 ± 0,1	0,95 ± 0,11	0,92 ± 0,11	0,99 ± 0,09	0,96 ± 0,08	0,99 ± 0,06	0,98 ± 0,07
	1,0	0,99 ± 0,14	0,94 ± 0,10	1,0 ± 0,1	0,92 ± 0,08	1,0 ± 0,1	0,94 ± 0,06	0,91 ± 0,06
	5,0	0,98 ± 0,14	0,97 ± 0,11	0,95 ± 0,11	0,95 ± 0,09	0,97 ± 0,09	0,93 ± 0,06	0,95 ± 0,07

влияния на метрологические характеристики определения.

Заключение

Разработана оригинальная аналитическая схема определения семи ПХБ в водах методом ГХ-МС с применением экстракционного вымораживания под действием центробежных сил для извлечения аналитов. Условия извлечения устанавливали математическим моделированием с использованием трехфакторного дизайна Бокса – Бенкена с учетом значимости факторов процедуры ЭВЦ. Степени извлечения ПХБ из вод в оптимизированных условиях составили более 90 % при относительном стандартном отклонении повторяемости 4,2 – 6,8 % и воспроизводимости — 5,3 – 8,1 %. Разработанная методика позволяет определять 7 ПХБ в диапазоне 0,1 – 5 мкг/л с погрешностью 10 – 15 %.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (проект № FZEN-2023-0006) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

ЛИТЕРАТУРА

- Jiang S., Wan M., Lin K., et al. Spatiotemporal distribution, source analysis and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Bohai Bay / *Mar. Pollut. Bull.* 2024. Vol. 198. 115780. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115780
- Unyimadu J. P., Benson N. U. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in intertidal sediment and water from Lagos lagoon: Baseline report on occurrence, distribution and ecotoxicological risk assessment / *J. Hazard. Mater. Adv.* 2023. Vol. 12. N 2. 100372. P 1 – 11. DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100372
- Mourier B., Desmet M., Van Metre P. C., et al. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France) / *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476 – 477. P. 568 – 576. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.026
- Liu Y., Wang S., McDonough C. A., et al. Gaseous and Freely-Dissolved PCBs in the Lower Great Lakes Based on Passive Sampling: Spatial Trends and Air – Water Exchange / *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 10. P. 4932 – 4939. DOI: 10.1021/acs.est.5b04586
- Hannah T. J., Megson D., Sandau C. D. A review of the mechanisms of by-product PCB formation in pigments, dyes and paints / *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 852. 158529. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158529
- Mackay D., Shiu W. Y., Lee S. C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals.* — Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, 2006. — 4216 p. DOI: 10.1201/9781420044393
- Zaghden H., Barhoumi B., Jlaïel L., et al. Occurrence, origin and potential ecological risk of dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorines in surface waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea) / *Mar. Pollut. Bull.* 2022. Vol. 180. 113737. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113737
- Güzel B., Çetintürk K., Canlı O., Karademir A. Spatial distribution, source identification, and risk assessment of polychlorinated organic pollutants (PCDD/Fs and DL-PCBs) in the sediments of the largest urban water supply area (Iznik lake) in the Marmara region, Bursa, Türkiye / *Catena.* 2024. Vol. 234. 107566. DOI: 10.1016/j.catena.2023.107566

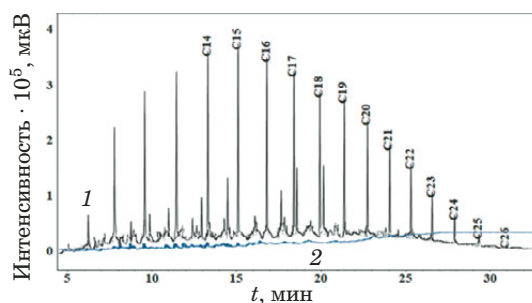


Рис. 4. Хроматограммы загрязненной дизельным топливом пробы воды: 1 — гексановый экстракт, полученный по ФР.1.31.2011.10538; 2 — ацетонитрильный экстракт, полученный путем ЭВЦ

Fig. 4. Chromatograms of diesel-contaminated water sample: 1 — hexane extract obtained using procedure described in FR 1.31.2011.10538, 2 — acetonitrile extract obtained using extractive freezing-out

- Liu C., Li K., Yu L., et al. POPs and their ecological risk in sewage sludge of waste water treatment plants in Beijing, China / *Stochastic Environ. Res. Risk Assess.* 2013. Vol. 27. N 7. P. 1575 – 1584. DOI: 10.1007/s00477-013-0693-2
- Reddy A. V. B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T. M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1186 – 1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205
- Xu W., Wang X., Cai Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review / *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 790. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.026
- Su L., Zhang N., Tang J., et al. In-situ fabrication of a chlorine-functionalized covalent organic framework coating for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in surface water / *Anal. Chim. Acta.* 2021. Vol. 1186. 339120. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339120
- Zhu S., Mu M., Gao Y., et al. Three-dimensional rose-like zinc oxide fiber coating for simultaneous extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by headspace solid phase microextraction / *J. Chromatogr. A.* 2023. Vol. 1711. 464450. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464450
- Темердашев З. А., Мусорина Т. Н., Червоная Т. А., Арутюнян Ж. В. Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полциклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / *Журн. аналит. химии.* 2012. № 12. С. 1059 – 1076. DOI: 10.31857/S0044450221120136
- Пат. РФ № 2303476 / Бехтерев В. Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракцией в сочетании с вымораживанием. Опубл. 27.07. 2007, бюл. № 21.
- Бехтерев В. Н. Экспрессное газохроматографическое определение фенола и крезолов в воде методом экстракционного вымораживания / *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 6. С. 538 – 545. DOI: 10.31857/S0044450223040059
- Темердашев З. А., Червоная Т. А., Мусорина Т. Н., Бехтерев В. Н. Пробоподготовка почв и донных отложений с использованием техники экстракционного вымораживания при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ / *Аналитика и контроль.* 2020. Т. 24. № 4. С. 287 – 297. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.003
- Afful S., Awudza J. A. M., Twumasi S. K., Osae S. Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography-electron capture detector / *Chemosphere.* 2013. Vol. 93. N 8. P. 1556 – 1560. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.001
- Nikonova A. A., Gorshkov A. G. Rapid Chromatography for the Determination of Polychlorinated Biphenyls by GC-MS in Environmental Monitoring / *Anal. Lett.* 2011. Vol. 44. N 7. P. 1290 – 1300. DOI: 10.1080/00032719.2010.546024

20. Hill T., Lewicki P. Statistics. Methods and Applications: a Comprehensive Reference for Science, Industry, and Data Mining. — Tulsa, OK, USA: StatSoft, 2007. — 832 p.
21. Yuan L., Qi S., Wu X., et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China / *J. Geochem. Explor.* 2013. Vol. 132. P. 181 – 187. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.07.002
22. Liu X., Dong Z., Baccolo G., et al. Distribution, composition and risk assessment of PAHs and PCBs in cryospheric watersheds of the eastern Tibetan Plateau / *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 890. 164234. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164234
23. Zhi H., Zhao Z., Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China / *Chemosphere.* 2015. Vol. 119. P. 1134 – 1140. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.054
24. Кленкин А. А., Корпакова И. Г., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Экоисаема Азовского моря: антропогенное загрязнение. — Краснодар: ФГУП «АзНИИРХ», 2007. — 324 с.
25. Темердашев З. А., Овсепян С. К., Мусорина Т. Н. и др. Извлечение ПАУ из почв и донных отложений различного состава по технике QUECHERS с последующим хроматографическим определением / *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 9. С. 821 – 836. DOI: 10.31857/S0044450223090177
26. Павленко Л. Ф., Короткова Л. И., Кораблина И. В. и др. Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях и гидробионтах. — Ростов-на-Дону: Мини Тайп, 2018. — 436 с.

REFERENCES

1. Jiang S., Wan M., Lin K., et al. Spatiotemporal distribution, source analysis and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Bohai Bay / *Mar. Pollut. Bull.* 2024. Vol. 198. 115780. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115780
2. Unyimadu J. P., Benson N. U. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in intertidal sediment and water from Lagos lagoon: Baseline report on occurrence, distribution and ecotoxicological risk assessment / *J. Hazard. Mater. Adv.* 2023. Vol. 12. N 2. 100372. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100372
3. Mourier B., Desmet M., Van Metre P. C., et al. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France) / *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 476 – 477. P. 568 – 576. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.026
4. Liu Y., Wang S., McDonough C. A., et al. Gaseous and Freely-Dissolved PCBs in the Lower Great Lakes Based on Passive Sampling: Spatial Trends and Air – Water Exchange / *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 10. P. 4932 – 4939. DOI: 10.1021/acs.est.5b04586
5. Hannah T. J., Megson D., Sandau C. D. A review of the mechanisms of by-product PCB formation in pigments, dyes and paints / *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 852. 158529. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158529
6. Mackay D., Shiu W. Y., Lee S. C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. — Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis Group, 2006. — 4216 p. DOI: 10.1201/9781420044393
7. Zaghden H., Barhoumi B., Jlaiel L., et al. Occurrence, origin and potential ecological risk of dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorines in surface waters of the Gulf of Gabès (Tunisia, Southern Mediterranean Sea) / *Mar. Pollut. Bull.* 2022. Vol. 180. 113737. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113737
8. Güzel B., Çetintürk K., Canlı O., Karademir A. Spatial distribution, source identification, and risk assessment of polychlorinated organic pollutants (PCDD/Fs and DL-PCBs) in the sediments of the largest urban water supply area (Iznik lake) in the Marmara region, Bursa, Türkiye / *Catena.* 2024. Vol. 234. 107566. DOI: 10.1016/j.catena.2023.107566
9. Liu C., Li K., Yu L., et al. POPs and their ecological risk in sewage sludge of waste water treatment plants in Beijing, China / *Stochastic Environ. Res. Risk Assess.* 2013. Vol. 27. N 7. P. 1575 – 1584. DOI: 10.1007/s00477-013-0693-2
10. Reddy A. V. B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T. M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis / *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1186 – 1207. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.205
11. Xu W., Wang X., Cai Z. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review / *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 790. P. 1 – 13. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.026
12. Su L., Zhang N., Tang J., et al. In-situ fabrication of a chlorine-functionalized covalent organic framework coating for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in surface water / *Anal. Chim. Acta.* 2021. Vol. 1186. 339120. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339120
13. Zhu S., Mu M., Gao Y., et al. Three-dimensional rose-like zinc oxide fiber coating for simultaneous extraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by headspace solid phase microextraction / *J. Chromatogr. A.* 2023. Vol. 1711. 464450. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464450
14. Temerdashev Z., Musorina T., Chervonnaya T., Arutyunyan Z. V. Possibilities and Limitations of Solid-Phase and Liquid Extraction for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. P. 1357 – 1370. DOI: 10.1134/S1061934821120133
15. RF Pat. No. 2303476 / Bekhterev V. N. A method for extracting organic substances from aqueous media using a combination of extraction and freezing. Publ. 27.04.2005 [in Russian].
16. Bekhterev V. N. Rapid gas-chromatographic determination of phenol and cresols in water by extractive freezing-out / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 6. P. 776 – 782. DOI: 10.1134/s1061934823040056
17. Temerdashev Z. A., Chervonnaya T. A., Musorina T. N., Bekhterev V. N. Sample preparation of soils and bottom sediments for gas chromatography-mass spectrometry determination of PAHs / *Anal. Kontrol'.* 2020. Vol. 24. P. 287 – 297 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450223040059
18. Afful S., Awudza J. A. M., Twumasi S. K., Osae S. Determination of indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography-electron capture detector / *Chemosphere.* 2013. Vol. 93. N 8. P. 1556 – 1560. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.001
19. Nikonova A. A., Gorshkov A. G. Rapid Chromatography for the Determination of Polychlorinated Biphenyls by GC-MS in Environmental Monitoring / *Anal. Lett.* 2011. Vol. 44. N 7. P. 1290 – 1300. DOI: 10.1080/00032719.2010.546024
20. Hill T., Lewicki P. Statistics. Methods and Applications: a Comprehensive Reference for Science, Industry, and Data Mining. — Tulsa, OK, USA: StatSoft, 2007. — 832 p.
21. Yuan L., Qi S., Wu X., et al. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China / *J. Geochem. Explor.* 2013. Vol. 132. P. 181 – 187. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.07.002
22. Liu X., Dong Z., Baccolo G., et al. Distribution, composition and risk assessment of PAHs and PCBs in cryospheric watersheds of the eastern Tibetan Plateau / *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 890. 164234. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164234
23. Zhi H., Zhao Z., Zhang L. The fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in water from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China / *Chemosphere.* 2015. Vol. 119. P. 1134 – 1140. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.054
24. Klenkin A. A., Korpakova I. G., Pavlenko L. F., Temerdashev Z. A. Ecosystem of the Azov Sea: anthropogenic pollution. — Краснодар: FGUP «AzNIIRKh», 2007. — 324 p. [in Russian].
25. Temerdashev Z. A., Ovsepyan S. K., Musorina T. N., et al. QuEChERS Extraction of PAHs from Various Soils and Sediments Followed by Chromatographic Determination / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. P. 1159 – 1173. DOI: 10.1134/S1061934823090174
26. Pavlenko L. F., Korotkova L. I., Korablina I. V., et al. Practical guide to chemical analysis of elements in aquatic ecosystems. Priority toxicants in water, sediment, and biota. — Rostov-on-Don: Mini Taip, 2018. — 436 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-27-32>

СИНХРОТРОННОЕ МАЛОУГЛОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ И ДВУЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА АММОНИЯ

© **Анатолий Павлович Петраков^{1*}, Ян Витаутасович Зубавичус²,
Борис Александрович Макеев³**

¹ Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Россия, 167001, г. Сыктывкар, Октябрьский пр-т, д. 55; *e-mail: petrakov@syktsu.ru

² ЦКП «СКИФ», Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, Россия, 630559, г. Кольцово, Никольский пр-т, д. 1.

³ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН имени Н. П. Юшкина, Россия, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54.

*Статья поступила 27 сентября 2023 г. Поступила после доработки 11 декабря 2023 г.
Принята к публикации 20 февраля 2024 г.*

Использование дерева в конструкциях и отделочных материалах при строительстве зданий позволяет существенно сократить сроки их возведения, однако высокая горючесть древесины ограничивает ее применение в строительной индустрии. Для повышения огнестойкости деревянные конструкции пропитывают огнезащитными составами, структура которых влияет на их проникающую способность. В работе представлены результаты малоуглового рентгеновского исследования структуры антипиренов на основе сульфата и фосфата аммония. Определены радиусы инерции гидратированных комплексов, образующихся при растворении антипиренов в воде, их форма и вид цепей, вдоль которых расположены гидратированные ионы. Выявлено, что наличие дифракционных максимумов указывает на наличие упорядоченности в расположении гидратированных ионов. Кроме того, водные растворы сульфата аммония и двузамещенного фосфата аммония содержат гидратированные комплексы двух типов, имеющих одинаковую форму, но разный радиус инерции. Гидратированные ионы в комплексах располагаются вдоль персистентных цепей, а в расположении ионов зафиксирована упорядоченность, зависящая от их типа. Полученные результаты могут быть использованы при создании антипиренов с уменьшенным радиусом инерции, что повышает проникающую способность обрабатываемого раствора и пожарную безопасность деревянных конструкций.

Ключевые слова: древесина; антипирены; ионы; гидратация; малоугловое рассеяние; радиус инерции.

SYNCHROTRON SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF FLAME RETARDANTS BASED ON AMMONIUM SULFATE AND DISUBSTITUTED AMMONIUM PHOSPHATE

© **Anatoly P. Petrakov,^{1*} Yan V. Zubavichus,² Boris A. Makeev³**

¹ Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, 55, Ocyabrskiy prosp., Syktyvkar, 167001, Russia; *e-mail: petrakov@syktsu.ru

² Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, RAS, 1, Nikolsky prosp., Koltsovo, 630559, Russia.

³ Institute of geology of the Komi Science Center, RAS Ural Branch, 54, ul. Pervomaiskaya, Syktyvkar, 167000, Russia

Received September 27, 2023. Revised December 11, 2023. Accepted February 20, 2024.

The use of wood in structural and finishing materials can significantly reduce the time of building construction, but the high flammability of wood limits its use in the building industry. To increase fire resistance, wooden structures are impregnated with flame retardants and the penetrating ability depends on

their structure. We present the results of a small-angle X-ray scattering study of the structure of flame retardants based on ammonium sulfate and phosphate. The radii of inertia of hydrated complexes formed when flame retardants are dissolved in water, their shape and type of chains along which hydrated ions are located are determined. It is revealed that the presence of diffraction maxima indicates the presence of an ordering in the arrangement of hydrated ions. Aqueous solutions of ammonium sulfate and di-substituted ammonium phosphate contain two types of hydrated complexes of the same shape but different radius of inertia. At the same time, hydrated ions in complexes are located along persistent chains, and ordering revealed in the arrangement of ions, depended on their type. The results obtained can be used in developing flame retardants with a reduced radius of inertia, which will increase the penetrating capacity of the processing solution and increase the fire safety of wooden structures.

Keywords: wood; flame retardants; ions; hydration; small-angle scattering; radius of inertia.

Введение

Интенсивное развитие домостроения из древесины в последние годы связано с тем, что деревянные конструкции обладают высокой удельной прочностью, малой теплопроводностью и простотой в обработке [1]. Для повышения огнестойкости деревянных конструкций применяют обработку их огнезащитными веществами [2 – 5]. Такая обработка улучшает параметры пожарной безопасности (горючесть, воспламеняемость, дымообразование и др.) [6 – 11].

Один из способов снижения горючести древесины — пропитка ее антипиренами. Отметим, что антипирены плавятся при температуре ниже температуры воспламенения древесины с образованием пленки, препятствующей доступу кислорода к нагретой древесине. При высокой температуре антипирены разлагаются с выделением большого количества инертных газов, вытесняющих кислород из зоны горения.

Основной фактор, определяющий эффективность пропитки, — проникаемость древесины — способность поглощать и пропускать огнезащитные жидкости. Проницаемость зависит от структурных характеристик антипиренов, для исследования которых применяют неразрушающий метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР) [12]. С помощью данного метода можно определить структуру рассеивающих веществ, радиусы инерции и расположение относительно друг друга рассеивающих агрегатов, состоящих из частиц, а также геометрию расположения частиц внутри них [13, 14].

Цель работы — малоугловое рентгеновское исследование структуры антипиренов на основе сульфата аммония и двузамещенного фосфата аммония.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали водный раствор антипирена в виде смеси сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Огнезащитные свойства сульфата аммония заключаются в том, что при температуре, близ-

кой к 147°C , происходит термическое разложение его на гидросульфат и аммиак:



При температуре выше 500°C гидросульфат аммония разлагается на сернистый ангидрид, аммиак и воду:

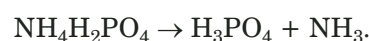


Сернистый газ снижает концентрацию кислорода, необходимого для горения древесины. Препятствует горению и выделяющаяся вода. К недостатку сульфата аммония можно отнести то, что при его термическом разложении не образуется пленка, препятствующая горению, а получающийся пористый уголь хорошо тлеет. Для устранения этого недостатка к сульфату аммония добавляют двузамещенный фосфат аммония.

Огнезащитные свойства двузамещенного фосфата аммония проявляются в выделении при термическом воздействии аммиака в виде газовой оболочки над поверхностью древесины, что затрудняет доступ кислорода. Кроме того, образуются легкоплавкие фосфорные кислоты, покрывающие волокна древесины пленкой, также затрудняющей доступ кислорода. В интервале $130 - 140^\circ\text{C}$ наблюдается разложение фосфата аммония на моноаммоний фосфата и аммиак:



Аммиак снижает концентрацию кислорода вокруг нагреваемой древесины, препятствуя распространению пламени. Дальнейшее повышение температуры сопровождается диссоциацией моноаммония фосфата на ортофосфорную кислоту и аммиак:



При $\sim 260^\circ\text{C}$ ортофосфорная кислота переходит в пиррофосфорную с выделением воды:



Выделяющаяся вода также препятствует горению.

Дальнейшее повышение температуры до ~ 300 °С приводит к образованию метафосфорной кислоты с выделением молекулы воды:



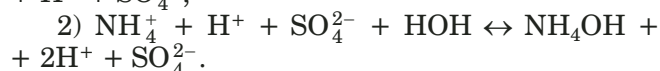
Огнезащитную обработку древесины проводят водным раствором. Как известно, молекулы солей при растворении в воде диссоциируют на ионы.

Рассматриваемые соли — сильные электролиты, поскольку практически полностью диссоциируют на ионы. Электролитическая диссоциация происходит из-за высокой полярности растворителя, характеризуемой величиной диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость воды составляет ~ 81 , что обуславливает ее высокую ионизирующую способность. Таким образом, причина диссоциации — гидратация, т.е. взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв химической связи в нем.

Сульфат аммония при растворении в воде диссоциирует на ионы:

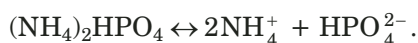


Образовавшиеся ионы взаимодействуют с водой. В результате гидролиз протекает в две стадии:

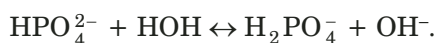
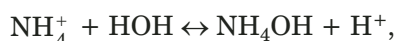


Заметим, что в результате присоединения к иону H^+ молекулы H_2O образуется катион гидроксония H_3O^+ (в нашем случае также образуются ионы гидроксония).

Растворение в воде двузамещенного фосфата аммония сопровождается диссоциацией на ионы:



Уравнения гидролиза имеют вид:



В водном растворе смеси сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в результате гидролиза присутствуют ионы: SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , OH^- , H_3O^+ .

Молекула воды представляет собой диполь. Вблизи атомов кислорода и водорода имеется избыток отрицательного и положительного зарядов соответственно. При растворении электролита в воде происходит ориентация молекул

воды относительно ионов. К имеющимся анионам молекулы воды притягиваются положительным полюсом. Стремление молекул воды при этом сохранить свою структуру приводит к тому, что вокруг иона формируется гидратная оболочка. Выделяют ближнюю (первичную) и дальнюю (вторичную) оболочки. Молекулы воды, входящие в ближнюю оболочку, менее подвижны. Структура воды в ней более упорядочена за счет прочного взаимодействия с ионом. Ориентация диполей перерастает в химическую связь. Число молекул, находящихся в первичной оболочке, зависит от растворенного вещества. Радиус ее много больше диаметра молекулы воды [15]. Ион-дипольное взаимодействие быстро ослабевает с расстоянием, поэтому на большом расстоянии оно не может обеспечить структурирование полярных молекул, следовательно, вторичная оболочка не прочная и ею в некоторых случаях можно пренебречь.

Число молекул воды в гидратированном комплексе (первичной оболочке) можно определить по формуле [16]:

$$n_s = \frac{Z_i e R_s^2}{r_i p} - \frac{5 k_B T \epsilon R_s^2}{2 p e}, \quad (1)$$

где Z_i , r_i — заряд и радиус иона; e — заряд электрона; k_B — константа Больцмана; T — температура; R_s , ϵ , p — радиус, диэлектрическая проницаемость и дипольный момент молекулы воды.

Согласно (1) количество молекул воды в гидратированных оболочках ионов составляет: SO_4^{2-} — 5; H_2PO_4^- — 8; OH^- — 3; H_3O^+ — 3.

Радиус гидратированных ионов можно определить по формуле [16]:

$$r_s = \sqrt{\frac{25 Z_i p e n_s h^2}{3 M l k_B^2 T^2}}, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка; l — дипольное расстояние воды; n_s — число молекул воды в гидратированном комплексе; M — масса молекулы воды.

Получили, что радиусы гидратированных ионов составляют, нм: SO_4^{2-} — 0,49; H_2PO_4^- — 0,26; OH^- — 0,31; H_3O^+ — 0,34. Это хорошо согласуется с ранее полученными результатами [16, 17].

В дальней гидратной оболочке вода находится под поляризующим воздействием иона и молекул воды, расположенными за пределами гидратации, поэтому структура ее разупорядочена и не учитывалась.

Структуру водных растворов антипиренов анализировали с использованием синхротронного источника рентгеновского излучения (длина волны $\lambda = 0,1445$ нм), которое регистрировали

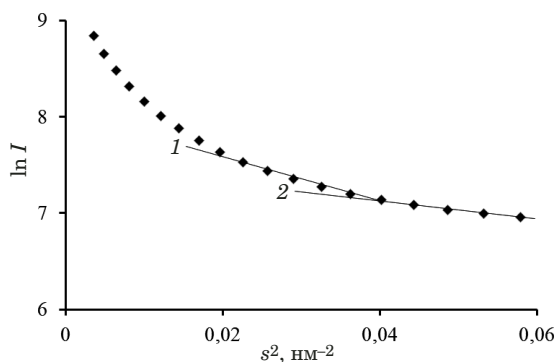
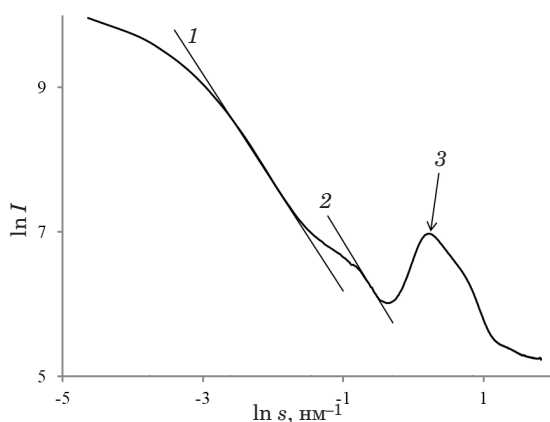


Рис. 1. График Гинье

Fig. 1. Guinier chart

Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния s (1, 2 — экстраполяционные прямые, 3 — дифракционный пик)Fig. 2. Dependence of the scattering intensity I on the modulus of the scattering vector s (1, 2 — extrapolation lines, 3 — diffraction peak)

линейным детектором (размер пикселя — 172 мкм, интервал модуля вектора рассеяния s — 0,06 – 5,2 нм⁻¹, шаг — 0,01 нм⁻¹, расстояние между образцом и детектором — 732,65 мм).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведен график Гинье, отражающий рассеяние в области малых s , где происходит взаимодействие излучения с агрегатами, состоящими из отдельных частиц.

По радиусам инерции агрегатов R_g можно судить о распределении массы относительно центра инерции. R_g определяют по наклону прямых на графике Гинье, вдоль которых располагаются экспериментальные точки в области $sR_g < 1$ [12]:

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{s^2 R_g^2}{3}, \quad (3)$$

где $I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол; $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния

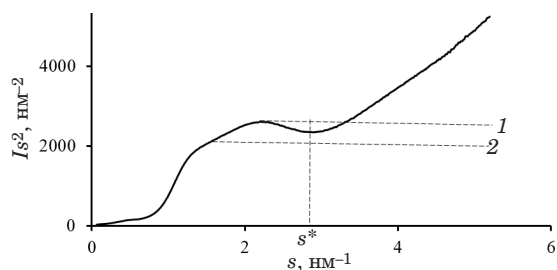


Рис. 3. График Кратки (1, 2 — рассеяние гауссовыми цепями)

Fig. 3. Kratky plot (1, 2 — gaussian chain scattering)

(θ — половина угла рассеяния, λ — длина волны используемого излучения).

Расположение экспериментальных точек вдоль прямых 1 и 2 (см. рис. 1) означает, что имеет место рассеяние агрегатами двух типов (радиусы инерции агрегатов — 7,1 и 5,2 нм). Если предположить, что агрегаты сферические, то их радиусы (можно найти по формуле: $R = R_g (5/3)^{1/2}$) составят 9,2 и 6,7 нм. Агрегаты таких размеров существенно превышают радиусы гидратированных ионов. Следовательно, агрегаты состоят из скоплений гидратированных ионов. Ассоциация ионов обычно состоит из ионов противоположного знака вследствие кулоновских сил притяжения. В данном случае возможно притяжение между ионами SO_4^{2-} и H_3O^+ , H_2PO_4^- и H_3O^+ , OH^- и H_3O^+ . При притяжении OH^- и H_3O^+ имеет место образование молекул воды: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. В итоге один тип агрегатов состоит из гидратированных анионов SO_4^{2-} и катионов H_3O^+ , а другой — из гидратированных анионов H_2PO_4^- и катионов H_3O^+ .

На рис. 2 в логарифмических координатах представлена кривая малоуглового рассеяния на всем интервале измерений. Начальный отрезок кривой отражает рассеяние Гинье, после которого следует фрактальная область, несущая информацию о форме агрегатов. В этой области наблюдается степенной закон изменения интенсивности рассеяния:

$$I(s) = A s^{-D}, \quad (4)$$

где A — константа; D — фрактальная размерность, характеризующая распределение массы в пространстве агрегатов.

В области степенного закона экспериментальные точки расположены вдоль двух практически параллельных прямых 1 и 2 (тангенс угла наклона — $\sim 1,5$) [18]. Наличие двух прямых также подтверждает присутствие агрегатов двух типов [19].

Присутствующий в области больших значений векторов рассеяния дифракционный макси-

мум z указывает на периодическое расположение надмолекулярных объектов [20]. Иными словами, в структуре гидратных комплексов наблюдается упорядоченное расположение ионов [21, 22].

Вид кривой, вдоль которой расположены ионы в агрегатах, оценивали по графику Кратки (рис. 3). Наличие максимума и затем возрастание интенсивности указывают на распределение ионов вдоль персистентных цепей с персистентной кривизной [12]. Если бы это были гауссовы цепи, то экспериментальные точки лежали бы вдоль штрихованных прямых 1 и 2.

Два типа рассеивающих агрегатов определяют асимметричный вид максимума (каждый тип должен иметь свой пик). Максимумы настолько близко расположены друг к другу, что вместо раздельного их положения наблюдается один асимметричный. По точке s^* определяли меру жесткости цепи $a = 1,91s^*$ (отрезок цепи, средний косинус угла между концами которого составляет a^{-1}). Видно, что $s^* = 2,97$ (см. рис. 3), следовательно, угол составляет $\sim 80^\circ$. Наличие одной точки s^* для обоих комплексов, очевидно, связано с присутствием одинаковых катионов.

Заключение

Проведенные исследования структуры антипиренов методом МУР показали, что водные растворы антипиренов содержат ассоциаты из гидратированных ионов. Анализ графика Гинье позволил выявить наличие двух агрегатов с радиусами инерции 7,1 и 5,2 нм, образующихся при растворении. Исследование интенсивности рассеяния во фрактальной области указывает на расположение ионов, образующих агрегаты, вдоль изогнутых кривых. График Кратки свидетельствует о форме изогнутых кривых в виде персистентных цепей с $s^* = 2,97$. В малоугловой области зафиксирована дифракция рентгеновского излучения. Природа происхождения дифракционных пиков обусловлена упорядоченным расположением надмолекулярных объектов.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wimmers G.** Wood: a construction material for tall buildings / *Nature Reviews Materials*. 2017. Vol. 2. N 12. Art. 17051. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.51
2. **Özdemir F., Tutus A.** Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard / *BioResources*. 2013. Vol. 8. N 2. P 1665 – 1674. DOI: 10.15376/biores.8.2.1665-1674
3. **Богданова В. В., Кобец О. И., Кирилица В. П.** Механизм и синергическое действие азот-фосфор-содержащих антипиренов при огнезащите и тушении древесины и торфа / *Химическая физика*. 2016. Т. 35. № 4. С. 57 – 63. DOI: 10.7868/S0207401X16040038
4. **Khelfa A., Bensakhria A., Weber J.** Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects / *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 101. P 111 – 121. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.004
5. **Иванов А. В., Столяров С. О., Деметьев Ф. А., Ферулев А. П.** Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами / *Пожаровзрывобезопасность*. 2020. Т. 29. № 1. С. 55 – 68. DOI: 10.18322/pvb.2020.29.01.55-68
6. **Умрихина М. Ю., Шорохова Т. О., Уткин С. В., Пьянкова Л. А., Краснова Л. Ю.** Исследование огнезащитных вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами рентгенофазового, термического анализов и ИК спектроскопии / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 3. С. 25 – 31. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31
7. **Корольченко О. Н., Цариченко С. Г., Константинова Н. И.** К вопросу о свойствах пожарной опасности огнезащитной древесины / *Пожаровзрывобезопасность*. 2021. Т. 30. № 2. С. 23 – 34. DOI: 10.22227/pvb.2021.30.02.23-34
8. **Бороздин С. А., Гитцович Г. А., Ветров В. В., Морозов С. С.** Эффективность огнезащитных составов при нанесении их на различные породы древесины / *Современные проблемы гражданской защиты*. 2020. № 3(36). С. 70 – 76.
9. **Karpovič Z., Šukys R., Gudelis R.** Toxicity research of smouldering and flaming pine timber treated with fire retardant solutions / *Journal of Civil Engineering and Management*. 2012. Vol. 18. N 4. P 600 – 608. DOI: 10.3846/13923730.2012.709195
10. **Yorur H., Kurt S., Yumrutas I.** The effect of aging on various physical and mechanical properties of scotch pine wood used in construction of historical Safranbolu houses / *Drvna Industrija*. 2014. Vol. 65. N 3. P 191 – 196. DOI: 10.5552/drind.2014.1328
11. **Van der Veen I., De Boer J.** Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis / *Chemosphere*. 2012. Vol. 88. N 10. P 1119 – 1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067
12. **Свергун Д. И., Фейгин Л. А.** Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — М.: Наука, 1986. — 280 с.
13. **Василевская Т. Н.** Эволюция неоднородной структуры модельных натриево-силикатных стекол в процессе бинального распада: исследование методом рентгеновского малоуглового рассеяния / *ФТТ*. 2014. Т. 56. Вып. 4. С. 741 – 748.
14. **Петраков А. П., Зубавичус Я. В.** Исследование структуры фибриногена методом малоуглового синхротронного рассеяния / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 7. С. 43 – 47. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-43-47
15. **Бойко В. И., Казарян М. А., Шаманин И. В., Ломов И. В.** Оценка размеров сольватной оболочки катионных аквакомплексов в растворах солей / *Известия Томского политехнического университета*. 2006. Т. 309. № 4. С. 81 – 85.
16. **Балданов М. М., Балданова Д. М., Жигжитова С. Б.** К проблеме радиусов гидратированных ионов / *Доклады АН ВШ*. 2006. Вып. 2. С. 32 – 37.
17. **Шуткина Е. А., Невакшенова Е. Е., Письменная Н. Д., Мареев С. А., Никоненко В. В.** Диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах дигидрофосфа-

- та натрия / Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 566 – 578.
18. **Василевская Т. Н., Антропова Т. В.** Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 12. С. 2386 – 2393.
 19. **Радченко Ф. С., Озерин А. С.** Исследование структуры пентагидроксохлорида алюминия методом малоуглового рентгеновского рассеяния / Известия ВолгГТУ. 2006. Вып. 3. № 1. С. 154 – 157.
 20. **Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л.** Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 429 – 463. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000656
 21. **Смирнов П. Р., Гречин О. В.** Структура ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида кальция по данным рентгеноструктурного анализа / Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 529 – 534. DOI: 10.31857/S004445372204029X
 22. **Смирнов П. Р., Гречин О. В.** Формирование структуры водных растворов хлоридов марганца, никеля, меди и цинка по данным рентгеноструктурного анализа / Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 60 – 64. DOI: 10.31857/S0044453720010306
- ## REFERENCES
1. **Wimmers G.** Wood: a construction material for tall buildings / Nature Reviews Materials. 2017. Vol. 2. N 12. Art. 17051. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.51
 2. **Özdemir F., Tutus A.** Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard / BioResources. 2013. Vol. 8. N 2. P. 1665 – 1674. DOI: 10.15376/biores.8.2.1665-1674
 3. **Bogdanova V. V., Kobets O. I., Kirlitsa V. P.** Mechanism and synergistic action of nitrogen-phosphorus-containing fire retardants in fire protection and extinguishing of wood and peat / Khim. Fiz. 2016. Vol. 35. N 4. P. 57 – 63 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0207401X16040038
 4. **Khelfa A., Bensakhria A., Weber J.** Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013. Vol. 101. P. 111 – 121. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.004
 5. **Ivanov A. V., Stolyarov S. O., Dementev F. A., Ferulev A. P.** Study of the operational characteristics of fireproof coatings based on epoxy resins modified with astralenes / Pozharovzryvobezopasnost. 2020. Vol. 29. N 1. P. 55 – 68 [in Russian]. DOI: 10.18322/pvb.2020.29.01.55-68
 6. **Umrikhina M. Yu., Shorokhova T. O., Utkin S. V., Pyankova L. A., Krasnova L. Yu.** Study of intumescent coatings in operation using X-ray phase and thermal analysis and spectroscopy / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 3. P. 25 – 31 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31
 7. **Korolchenko O. N., Tsarichenko S. G., Konstantinova N. I.** Flammability properties of fire-retardant timber / Pozharovzryvobezopasnost. 2021. Vol. 30. N 2. P. 23 – 34 [in Russian]. DOI: 10.22227/pvb.2021.30.02.23-34
 8. **Borozdin S. A., Gittsovich G. A., Vetrov V. V., Morozov S. S.** Efficiency of fire-protective compositions at application of them to various breeds of wood / Sovr. Probl. Grazhd. Zashch. 2020. N 3(36). P. 70 – 76 [in Russian].
 9. **Karpovič Z., Šukys R., Gudelis R.** Toxicity research of smouldering and flaming pine timber treated with fire retardant solutions / Journal of Civil Engineering and Management. 2012. Vol. 18. N 4. P. 600 – 608. DOI: 10.3846/13923730.2012.709195
 10. **Yorur H., Kurt S., Yumrutas I.** The effect of aging on various physical and mechanical properties of scotch pine wood used in construction of historical Safranbolu houses / Drvna Industrija. 2014. Vol. 65. N 3. P. 191 – 196. DOI: 10.5552/drind.2014.1328
 11. **Van der Veen I., De Boer J.** Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis / Chemosphere. 2012. Vol. 88. N 10. P. 1119 – 1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067
 12. **Svergun D. I., Feigin L. A.** X-ray and neutron small-angle scattering. — Moscow: Nauka, 1986. — 384 p. [in Russian].
 13. **Vasilevskaya T. N.** Small-angle X-ray scattering study of the structure of glassy nanoporous matrices / ФТТ. 2014. Vol. 56. Issue 4. P. 741 – 748 [in Russian].
 14. **Petrakov A. P., Zubavichus Ya. V.** Study of the fibrinogen structure by the method of small-angle synchrotron scattering / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 7. P. 43 – 47 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-43-47
 15. **Boyko V. I., Kazaryan M. A., Shamanin I. V., Lomov I. V.** Estimation of the size of the solvate shell of cationic aqua complexes in salt solutions / Vestn. Tomsk. Politekh. Univ. 2006. Vol. 309. N 4. P. 81 – 85 [in Russian].
 16. **Baldanov M. M., Baldanova D. M., Zhigzhitova S. B.** On the problem of the radii of hydrated ions / Dokl. AN VSh. 2006. Issue 2. P. 32 – 37 [in Russian].
 17. **Shutkina E. A., Nevakshenova E. E., Pismenskaya N. D., Mareev S. A., Nikonenko V. V.** Diffusion permeability of the anion-exchange membranes in sodium dihydrogen phosphate solution / Kondens. Sredy Mezhfaz. Granitsy. 2015. Vol. 17. N 4. P. 566 – 578 [in Russian].
 18. **Vasilevskaya T. N., Antropova T. V.** Small-angle X-ray scattering study of the structure of glassy nanoporous matrices / ФТТ. 2009. Vol. 51. Issue 12. P. 2386 – 2393 [in Russian].
 19. **Radchenko F. S., Ozerin A. S.** Investigation of structure of aluminum polyhydroxychloride by the small-angle X-ray scattering method / Izv. VolgGTU. 2006. Issue 3. N 1. P. 154 – 157 [in Russian].
 20. **Zubavichus Ya. V., Slovoxhotov Yu. L.** X-ray synchrotron radiation in physicochemical studies / Usp. Khim. 2001. Vol. 70. N 5. P. 429 – 463 [in Russian]. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000656
 21. **Smirnov P. R., Grechin O. V.** The structure of the near environment of ions in aqueous solutions of calcium chloride according to X-ray diffraction analysis / Journal of Physical Chemistry. 2022. Vol. 96. N 4. P. 529 – 534 [in Russian]. DOI: 10.31857/S004445372204029X
 22. **Smirnov P. R., Grechin O. V.** Formation of the structure of aqueous solutions of manganese, nickel, copper and zinc chlorides according to X-ray diffraction analysis / Journal of Physical Chemistry. 2020. Vol. 94. N 1. P. 60 – 64 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044453720010306

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-33-39>

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕСТРУКТИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ НАГРЕВЕ

© **Виталий Петрович Крылов***, **Роман Александрович Чирков**,
Александр Евгеньевич Жителев, **Максим Олегович Забейжайлов**

ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина, Россия, 249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское ш., д. 15;

*e-mail: info@technologiya.ru

*Статья поступила 12 сентября 2023 г. Поступила после доработки 19 сентября 2023 г.
Принята к публикации 19 февраля 2024 г.*

Диэлектрические свойства материалов при нагреве на сверхвысоких частотах определяют методами, основанными на применении волноводных объемных резонаторов. Однако поскольку при измерении образец находится в закрытом объеме, при определении диэлектрических свойств деструктурирующих материалов возникают погрешности, связанные с заполнением объема резонатора и осаждением на его внутренних проводящих поверхностях продуктов разложения образца материала. В работе представлены результаты исследования диэлектрических свойств деструктурирующих материалов при нагреве с помощью объемного волноводного резонатора методами, исключающими влияние продуктов деструкции на точность измерений. Для снижения влияния деструктурирующих паров, поднимающихся с поверхности образца в процессе деструкции, применяли дополнительные тонкие кварцевые пластины, укладываемые на поверхности образца. Помимо пластинок, использовали также кюветы с крышкой, исключающей попадание продуктов деструкции в объем резонатора. Приведена методика учета влияния пластинок и кюветы в расчете диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образца материала при нагреве в объемном резонаторе. Исследованы изменения диэлектрических свойств композиционного материала, состоящего из кварцевой ткани, пропитанной алюмохромфосфатным связующим, и стеклотекстолита из кварцевой ткани, пропитанной фенолформальдегидным связующим, в области температур выше начала деструкции (вплоть до температур, при которых наблюдается потеря конструкционной прочности материалов). Разработанная методика может быть использована при проведении исследований теплофизических свойств деструктурирующих материалов для оценки изменения их диэлектрических характеристик в эксплуатационных условиях высокотемпературного нагрева.

Ключевые слова: деструктурирующие материалы; объемные волноводные резонаторы; диэлектрические свойства композиционных материалов при нагреве.

STUDY OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF DECOMPOSING MATERIALS DURING HEATING

© **Vitalii P. Krylov***, **Roman A. Chirkov**, **Alexandr E. Zhitelev**, **Maksim O. Zabezhailov**

A. G. Romashin ONPP "Technology", 15, Kievskoe sh., Obninsk, Kaluga obl., 249031, Russia; *e-mail: info@technologiya.ru

Received September 12, 2023. Revised September 19, 2023. Accepted February 19, 2024.

The dielectric properties of materials when heated at ultrahigh frequencies are determined by methods based on the use of waveguide cavity resonators. However, as the sample is in the closed volume during measurements, the dielectric properties of destructive material thus determined can contain errors attributed filling of the resonator volume and depositing products of the sample decomposition on the internal conducting surfaces of the resonator. We present the results of studying the dielectric properties of destructive materials under heating in waveguide resonator cavity using methods that exclude the impact of destruction products on the accuracy of measurement. To reduce the influence of destructive vapors rising from the surface of the sample during the destruction process, additional thin quartz plates, placed on the sample surface were used. In addition, cuvettes with a lid were also used to prevent destruction products from entering the resonator volume. A method for taking into account the effect of plates and cuvettes in calculating the dielectric constant and dielectric loss tangent of a material sample when heated in a cavity resonator is presented. Changes in the dielectric properties of a composite material consisting of quartz fabric impregnated with an aluminochromophosphate binder and fiberglass laminate made of quartz fabric impregnated with a phenol-formaldehyde binder were studied in a temperature range above the onset of the destruction (up to temperatures at which loss of the structural strength of the material is observed). The developed method can be used in studying the thermophysical properties of destructive materials to assess changes in their dielectric characteristics under operation conditions of high-temperature heating.

Keywords: destructive materials; waveguide cavity resonator; dielectric properties of composite materials under heating.

Введение

На сверхвысоких частотах диэлектрическую проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) материалов определяют резонансными методами, основанными на применении объемных волноводных резонаторов, которые используют также при измерении температурных зависимостей $\epsilon(T)$ и $\text{tg} \delta(T)$ [1 – 12].

Диэлектрические свойства деструктурирующих материалов в зависимости от температуры можно исследовать с помощью ступенчатого нагрева, который заключается в нагреве образца в печи сопротивления до определенной температуры с измерением его диэлектрических характеристик до и после нагрева [13]. При этом строится модель деградации свойств материала при помощи двумерной интерполяции полученных экспериментальных данных. Отметим, что поскольку диэлектрические свойства большинства материалов зависят от температуры прогрева, прямые измерения для определения диэлектрических свойств деструктурирующих материалов могут позволить получить более точные данные.

Применение волноводных и резонаторных устройств с замкнутыми полостями для прямых измерений диэлектрических свойств деструктурирующих материалов при нагреве связано с тем, что на их проводящих поверхностях осаждаются выделяющиеся продукты деструкции. Это снижает проводимость и точность измерений. Процесс деструкции можно замедлить, увеличив скорость нагрева, но это приводит к неравномерно-

сти прогрева образца по толщине, что также уменьшает точность определений [14].

Цель работы — исследование диэлектрических свойств деструктурирующих материалов при нагреве с помощью объемного волноводного резонатора методами, исключая влияние продуктов деструкции на точность измерений.

Материалы, методика, оборудование

Определение характеристик деструктурирующего материала при нагреве в полном цилиндрическом резонаторе позволяет учесть влияние теплофизических процессов термодеструкции, протекающих в материале, на его диэлектрические свойства. При высокотемпературных измерениях диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь деструктурирующего материала выброс продуктов разложения материала происходит с поверхности нагретого образца, поэтому закрытие поверхности приведет к резкому снижению выбросов в полость резонатора и, как следствие, повышению точности измерений.

Проводили измерения в резонаторе многослойного образца, в котором деструктурирующий материал накрывался радиопрозрачным слоем из беспористого материала, препятствующего проникновению продуктов горения в полость резонатора. В качестве радиопрозрачного слоя использовали тонкий, по сравнению с длиной волны в волноводе, образец из кварцевого стекла, температурная зависимость диэлектрической проницаемости которого хорошо изучена [3]. Для исключения влияния продуктов горения на электропроводящие свойства поверхности поршня, для его защиты также использовали кварцевое стекло, расположенное ниже образца из деструктурирующего материала.

При измерениях испытуемый образец помещали в полость 4 измерительного объемного резонатора с подвижным поршнем 5 (рис. 1). В электродинамической модели эксперимента трехслойный образец включал деструктурирующий материал 1 толщиной d_2 , верхний 2 и нижний 3 защитные радиопрозрачные слои (толщины d_3 и d_1 соответственно).

Решая для представленной конфигурации устройства с образцом электродинамическую задачу с учетом граничных условий для тангенциальных составляющих поля в резонаторе, определяли температурную зависимость диэлектрической проницаемости деструктурирующего материала [15]:

$$\epsilon_2(T) = \frac{\beta_2^2(T)\lambda_0^2}{2\pi} + \frac{\lambda_0^2}{\lambda_{кр}^2}, \quad (1)$$

где $\lambda_0 = c/f$ — длина волны в свободном пространстве (c — скорость света; f — резонансная

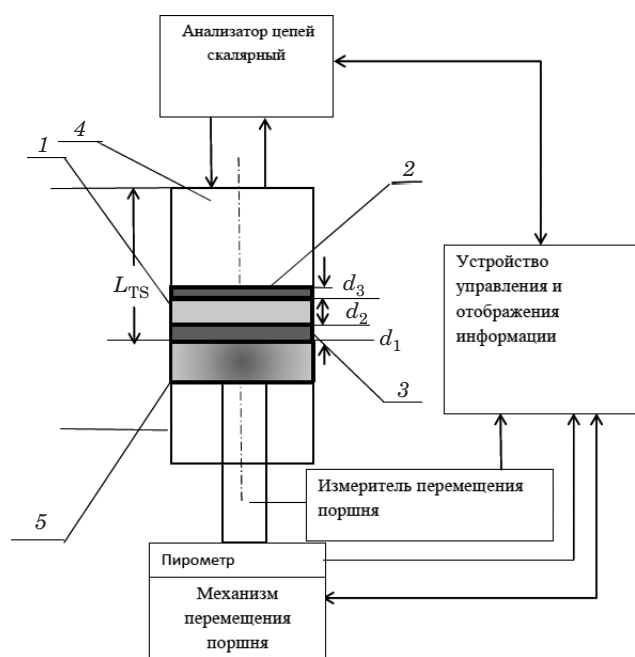


Рис. 1. Схема измерения образца деструктурирующего материала в объемном резонаторе

Fig. 1. Measurement scheme for a sample of destructive materials in a cavity resonator

частота); $\lambda_{кр} = \alpha R$ — критическая длина волны типа H_{01} в резонаторе (R — радиус резонатора; $\alpha = 2\pi/\nu_{01} = 1,639$ [$\nu_{01} = 3,832$ — численное значение корня уравнения для функции Бесселя $J_0(\nu_{01}) = 0$ при рассмотрении распространения волны H_{01} в цилиндрическом резонаторе]); $\beta_2 = 2\pi/\lambda_2$ — постоянная распространения волны H_{01} в области расположения образца из деструктирующего материала, которая определяется из решения трансцендентного уравнения, заданного в неявной форме:

$$\frac{\beta_1 \operatorname{tg}(\beta_2 d_2) + \beta_2 \operatorname{tg}(\beta_1 d_1)}{\beta_1 (\beta_1 - \beta_2 \operatorname{tg}(\beta_2 d_2) \operatorname{tg}(\beta_1 d_1))} = \frac{\beta_3 \operatorname{tg}(\beta_4 d_4) + \beta_4 \operatorname{tg}(\beta_3 d_3)}{\beta_3 (\beta_3 \operatorname{tg}(\beta_3 d_3) \operatorname{tg}(\beta_4 d_4) - \beta_4)}, \quad (2)$$

где $\beta_1 = 2\pi/\lambda_1$ — постоянная распространения волны H_{01} в области расположения нижнего слоя

$$(\lambda_1 = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon_1 - \lambda_0^2 / \lambda_{кр}^2} —$$

длина волны в месте расположения нижнего слоя с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_1 = 3,81$;

$$\lambda_2 = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon_2 - \lambda_0^2 / \lambda_{кр}^2} —$$

длина волны в области расположения образца из деструктирующего материала с диэлектрической проницаемостью ε_2); $\beta_3 = 2\pi/\lambda_3$ — постоянная распространения волны H_{01} в области расположения верхнего слоя

$$(\lambda_3 = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon_3 - \lambda_0^2 / \lambda_{кр}^2} —$$

длина волны в области расположения верхнего слоя с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_3 = 3,81$); $d_4(T) = L_T(T) - L_{TS}(T)$ — длина незаполненной части резонатора при температуре измерения ($L_{TS}(T)$, $L_T(T)$ — длины резонатора с образцом и без при температуре измерения); $\beta_4 = 2\pi/\lambda_4$ — постоянная распространения волны H_{01} в незаполненной части резонатора

$$(\lambda_4 = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon_4 - \lambda_0^2 / \lambda_{кр}^2} —$$

длина волны в незаполненной части резонатора с диэлектрической проницаемостью воздуха $\varepsilon_4 = 1$).

Для определения температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь образца измеряли коэффициент передачи резонатора с образцом и без, а затем рассчитывали тангенс угла диэлектрических потерь деструктирующего материала по формуле [15]

$$\operatorname{tg} \delta_2(T) = \left(\operatorname{tg} \delta(T) - \frac{d_3}{d_2(T) + d_1 + d_3} \operatorname{tg} \delta_3 - \right.$$

$$\left. - \frac{d_1}{d_2(T) + d_1 + d_3} \operatorname{tg} \delta_1 \right) \frac{d_2(T) + d_3 + d_1}{d_2(T)}, \quad (3)$$

где $\operatorname{tg} \delta_1 = \operatorname{tg} \delta_3 = 0,00005$ — тангенсы угла диэлектрических потерь верхнего и нижнего слоев; $\operatorname{tg} \delta(T)$ — измеренная температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь многослойного образца; $d_2(T)$ — толщина образца из деструктирующего материала при температуре измерения.

Так как при нагреве вследствие изменения теплофизического состояния деструктирующего материала меняются его геометрические размеры, в расчетном алгоритме использовали априорные теплофизические измерения толщины деструктирующего материала в виде температурной зависимости $d_2(T)$.

При нагреве и соответствующем ему расширении материалов, из которых изготовлен резонатор, геометрия его полости также меняется, поэтому в алгоритме расчета изменение электрической длины резонатора учитывали в виде априорной зависимости $L_T(T)$. Предварительно зависимость $L_T(T)$ определяли для пустого резонатора (без образца).

Заметим, что вносимые продуктами деструкции изменения проводящих свойств поверхности стенок резонатора влияют на величину затухания в резонаторе и неопределенность измерения тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне температур от начала деструкции до температуры, при которой наблюдается потеря конструкционной прочности материала.

Для измерения характеристик резонатора использовали анализатор цепей. Подвижный поршень перемещали с помощью механизма, положение которого контролировали измерителем перемещения поршня до установления резонансной длины на резонансной частоте. Устройство управления и отображения информации управлялось нагревом резонатора с помощью контроля пирометром температуры на поверхности поршня.

Обсуждение результатов

Исследовали деструктирующие материалы композиционного состава, состоящие из кварцевой ткани, пропитанной алюмохромофосфатным связующим (ХАФС), и стеклотекстолита из кварцевой ткани с фенолформальдегидным связующим (СК_{кв} ФН) [16, 17]. Измерения проводили в полом цилиндрическом резонаторе (диаметр — 50 мм) с волной H_{01} на фиксированной резонансной частоте $f = 9,45$ ГГц. Настройку резонатора в резонанс осуществляли изменением резонансной длины с помощью подвижного поршня.

Для оценки влияния продуктов горения деструктирующего материала на точность опре-

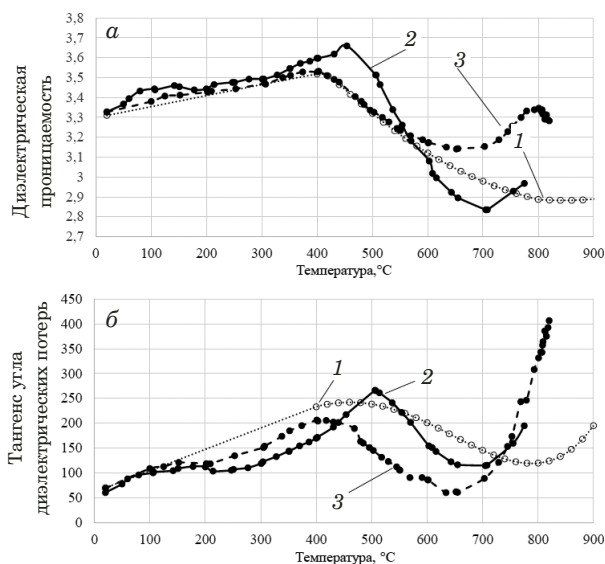


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ (а) и $\tan \delta$ (б) деструктурирующего композиционного материала ХАФС: 1 — метод ступенчатого нагрева; 2, 3 — резонаторный метод с применением одной кварцевой пластины и кюветы с крышкой

Fig. 2. Temperature dependences of ϵ (a) and $\tan \delta$ (b) of the destructive composite consisting of the quartz fabric with AlPO_4 binder: 1 — stage heating; 2, 3 — resonator method using a single quartz plate and a cuvette with a lid

делений диэлектрических свойств при нагреве использовали: 1) укрытие образца деструктурирующего материала только верхним слоем из кварцевого стекла; 2) укрытие образца верхним и нижним слоями из кварцевого стекла; 3) специальную кювету с крышкой, которая закрывала образец со всех сторон, включая торцевые стороны.

Результаты определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композиционного материала ХАФС при нагреве представлены на рис. 2. Кривая 1 получена с помощью ступенчатого нагрева [13] с учетом температурной зависимости диэлектрических свойств материала, измеренных экспериментально до начала деструкции.

Видно, что температурные зависимости диэлектрических характеристик как для прямых экспериментальных измерений (кривые 2, 3), так и для расчетно-экспериментальных результатов, полученных с использованием метода ступенчатого нагрева (кривая 1), схожи. При нагреве до начала деструкции наблюдается рост диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Выше температуры начала деструкции (400 °C) диэлектрические характеристики снижаются, что связано с дегидратацией алюмохромофосфатного связующего [18]. Также при температурах выше 400 °C может происходить разложение сохранившейся при термообработке при изготовлении материала органической

компоненты — аппрета, используемого для повышения адгезии связующего и кварцевой ткани. Далее, при нагреве выше 700 °C, начинается рост величин диэлектрических характеристик, который можно связать с образованием новых кристаллических фаз [18].

Композиционный многокомпонентный материал — смесь гетерогенных сред [19]. Кроме того, температурная зависимость диэлектрической проницаемости кварцевого стекла, составляющего его тканую основу, не меняется в представленном температурном диапазоне [3]. Учитывая это, рост диэлектрической проницаемости измеряемого материала при нагреве до 450 °C можно связать с увеличением диэлектрической проницаемости алюмохромофосфатного связующего с ростом температуры. Дальнейшее падение объясняется повышением пористости материала за счет дегидратации связующего и выгоранием органической составляющей материала (аппрета). При температурах выше 700 °C резкий рост тангенса угла диэлектрических потерь можно связать с кристаллизацией связующего и накоплением продуктов распада органических компонентов в материале.

При схожести вида экспериментально полученных температурных зависимостей диэлектрических характеристик наблюдается разброс результатов по абсолютной величине (см. рис. 2). Для диэлектрической проницаемости разброс до начала деструкции не превышал 1,7 % при расширенной неопределенности метода 0,5 % (для образцов с высокой шероховатостью, имеющей место в случае композиционных материалов, величина неопределенности измерений увеличивается). Это свидетельствует о минимальном влиянии методической погрешности на результаты измерений, которое могло иметь место при использовании дополнительных приспособлений (кварцевых пластинок и кварцевой кюветы) в измерительной ячейке.

При температуре выше начала деструкции разброс экспериментально определенных величин составляет 6 – 12 %. Такой разброс можно связать с различными условиями протекания процесса деструкции материала (дегидратацией и разложением органических компонентов) в зависимости от используемого метода (с кварцевой пластиной или с кюветой).

Расчетно-экспериментальная зависимость, полученная методом ступенчатого нагрева и скорректированная на рост диэлектрической проницаемости материала до начала деструкции, хорошо соотносится с экспериментальными данными до температуры 700 °C. При более высоких температурах, начиная с 800 °C, наблюдается медленный рост в отличие от экспериментальных кривых, у которых диэлектрическая прони-

цаемость быстро повышается при температуре выше 700 °С.

Для тангенса угла диэлектрических потерь отличие между экспериментальными данными, полученными резонаторным методом при температурах до начала деструкции (до 400 °С), не превышало 11 (ниже 150 °С) и 30 % (выше 400 °С) при расширенной неопределенности измерений ~10 %. При этом выше 150 °С рост $\text{tg } \delta$ замедляется, и на кривой 2 наблюдается некоторое падение, что может быть связано с процессом выхода влаги из образцов, имеющих высокую открытую пористость и гигроскопичность. Кривая для образца, измерявшегося в кювете (кривая 3), демонстрирует меньшие изменения, что, вероятно, связано с худшими условиями по выходу влаги, чем в случае образца с одной пластиной. Этим можно объяснить отличия в значениях $\text{tg } \delta$ в экспериментально измеренных образцах резонаторным методом до начала деструкции, превышающие величину расширенной неопределенности метода.

При температуре выше начала деструкции и до 700 °С разброс величин $\text{tg } \delta$ составил 30 – 90 %, что существенно превышает расширенную неопределенность метода и может быть объяснено разными внешними условиями протекания деструкции связующего (различные условия для выхода газообразных продуктов при дегидратации и разложении) в случае использования кварцевой пластины и кюветы с крышкой.

Полученная методом ступенчатого нагрева и скорректированная на рост тангенса угла диэлектрических потерь материала расчетно-экспериментальная кривая показывает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными. Однако, как и в случае диэлектрической проницаемости, зависимость несколько сдвинута в область высоких температур и демонстрирует более плавное падение после начала деструкции и плавный рост при температурах выше 700 °С, что можно связать с особенностями метода ступенчатого нагрева, имеющего большой шаг при температурных измерениях (50 – 100 °С). Отметим, что большой шаг по температуре может давать наблюдаемый эффект сглаживания температурных зависимостей диэлектрических характеристик.

Результаты определения ϵ и $\text{tg } \delta$ образца стеклотекстолита СК_{кв} ФН (толщина $d_2 = 9$ мм) при нагреве до 630 °С со скоростью 20 °/мин представлены на рис. 3.

Видно, что для диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь материала СК_{кв} ФН зависимости, полученные резонаторным методом с использованием двух пластин и кюветы с крышкой, схожи. Разброс экспериментально измеренных величин до начала деструкции (300 °С) не превышает 1 (для ϵ) и 17 %

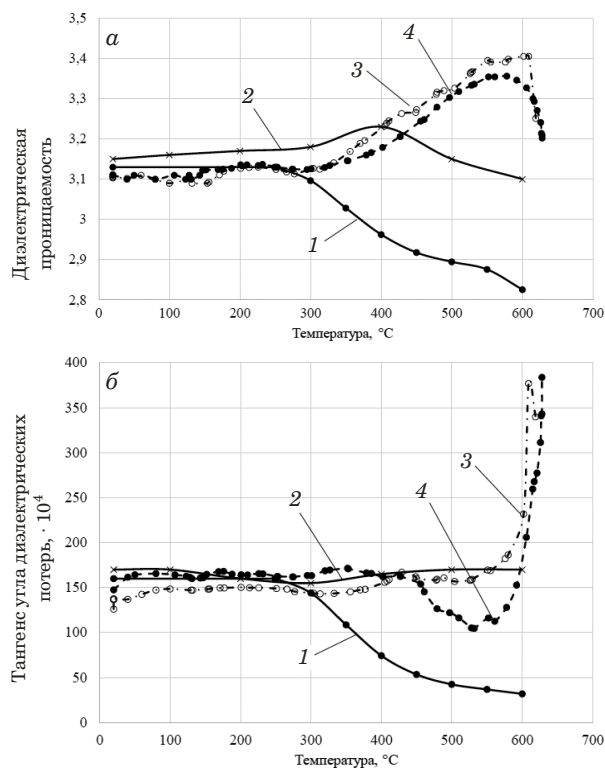


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ (а) и $\text{tg } \delta$ (б) СК_{кв} ФН: 1 — метод ступенчатого нагрева [13]; 2 — волноводный метод [20, 21]; 3, 4 — резонаторный метод с применением двух кварцевых пластин и кюветы с крышкой

Fig. 3. Temperature dependences of ϵ (a) and $\text{tg } \delta$ (b) of the fiberglass with phenol-formaldehyde binder: 1 — stage heating [13]; 2 — waveguide method [20, 21]; 3, 4 — resonator method with two quartz plates and a cuvette with a lid

(для $\text{tg } \delta$), что сравнимо с расширенной неопределенностью метода (с учетом повышенной шероховатости образцов). При температуре выше начала деструкции разброс для ϵ составляет ~1 – 2 % и по-прежнему сравним с расширенной неопределенностью метода, а для $\text{tg } \delta$ он увеличивается до 53 %, что превышает расширенную неопределенность метода, и может быть объяснен различными условиями протекания деструкции связующего при использовании двух кварцевых пластин и кюветы с крышкой.

Результаты измерения диэлектрических характеристик, полученные резонаторным (кривые 3, 4) и волноводным (кривая 2) методами до начала процесса деструкции, показывают высокую сходимость (~1 – 2 % для ϵ и ~10 – 15 % для $\text{tg } \delta$). Выше 300 °С в поведении кривых наблюдается отличие. В случае резонаторного метода наблюдается увеличение скорости роста диэлектрической проницаемости, вероятно, связанное с процессами разложения связующего внутри материала, а выше 600 °С — ее падение, которое можно объяснить выгоранием органического связующего из материала. При этом на кривых для $\text{tg } \delta$, полученных резонаторным методом при тем-

пературах выше 600 °С, фиксируется резкий рост, который, по-видимому, обусловлен накоплением в материале или на стенках кварцевых стекол и кюветы углеродсодержащих продуктов распада связующего.

В случае измерений в волноводе (кривая 2) после начала деструкции характерен сначала некоторый рост ϵ , также, по-видимому, связанный с процессами разложения связующего внутри материала, а затем спад, обусловленный выгоранием органического связующего. Однако эти фазы несколько сдвинуты по температуре относительно измерений резонаторным методом. Кроме того, в измерениях волноводным методом резкий рост $\text{tg } \delta$ при температурах выше начала деструкции отсутствует. Данные различия, возможно, связаны с различными режимами нагрева и/или разными внешними условиями протекания деструкции связующего при резонаторном и волноводном методах. В частности, при волноводном методе (в отличие от резонаторного с использованием кварцевых пластин и кюветы, закрывающих образец) газообразные продукты деструкции не задерживаются в материале, а свободно выносятся за его пределы в объем волновода.

Влияние режима нагрева и условий выхода продуктов деструкции связующего из материала на рост диэлектрических характеристик, измеряемых *in situ* резонаторным методом, подтверждают данные, полученные *ex situ* методом ступенчатого нагрева (см. рис. 3, кривая 1). В случае ступенчатого нагрева образцы нагреваются в камере печи объемом, существенно превышающим объем образца. При этом перед измерениями в резонаторе образцы инерционно остывают после выгрузки из печи длительное время, за которое продукты разложения успевают улетучиться из образца в более холодное окружающее пространство. В связи с этим при нагреве наблюдается снижение величин диэлектрических характеристик материала в процессе разложения связующего.

Сравнивая температурные кривые диэлектрических характеристик для материалов на основе алюмохромофосфатного и фенолформальдегидного связующего, полученные разными методами (см. рис. 2, 3), можно заключить, что при температурах выше начала деструкции (в зависимости от внешних условий, при которых происходит нагрев и измерение деструктирующего материала) отличия в значениях могут достигать 20 (для ϵ) и 600 % (для $\text{tg } \delta$). Ключевую роль для процесса деструкции играют внешние условия: режим нагрева, а также свобода выхода продуктов деструкции из материала при нагреве.

Заключение

Таким образом, применяемые методы, ограничивающие выброс продуктов деструкции с поверхностей измеряемого образца, позволили исследовать температурные зависимости диэлектрических свойств композиционных материалов радиотехнического назначения. Разработаны электродинамические модели расчета диэлектрических свойств на основе измерения многослойного образца в объемном волноводном резонаторе. В температурном диапазоне выше начала деструкции и до потери конструкционной прочности получены температурные зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ для материалов из стеклотекстолита с кварцевой тканью и фенолформальдегидным связующим и композиционного состава, состоящего из кварцевой ткани, пропитанной алюмохромофосфатным связующим. Показано, что в зависимости от условий нагрева и измерения деструктирующих материалов экспериментальные данные могут иметь разбросы значений до 20 (для диэлектрической проницаемости) и 600 % (для тангенса угла диэлектрических потерь). Поэтому необходимо использовать тот метод измерения, который наиболее близок по режиму нагрева и внешним условиям протекания процесса деструкции к условиям эксплуатации материала.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Егоров В. Н. Резонансные методы исследования диэлектриков на СВЧ / Приборы и техника эксперимента. 2007. № 2. С. 5 – 38.
- Литовченко А. В., Игнатенко Г. К. Некоторые аспекты метрологического обеспечения измерения диэлектрических свойств материалов на сверхвысокой частоте в интервале температур 20 – 1200 °С / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 8. С. 66 – 69.
- Крылов В. П. Измерение диэлектрических свойств диоксида кремния на частоте 10 ГГц при нагреве до 1200 °С в цилиндрическом волноводном резонаторе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 47 – 49.
- Крылов В. П. Учет погрешностей определения диэлектрической проницаемости методом волноводного резонатора / Метрология. 1994. № 5. С. 33 – 36.
- Егоров В. Н., Кащенко М. В., Онхонов Р. Р. Точность диэлектрических измерений в объемном цилиндрическом H_{01p} резонаторе / Измерительная техника. 2003. № 10. С. 41 – 45.
- Литовченко А. В. Особенности методики обработки результатов точных измерений ϵ и $\text{tg } \delta$ на СВЧ при нагреве образца / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 4. С. 31 – 36.

7. Литовченко А. В. Высокоточный СВЧ-измеритель ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ нагреваемых образцов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 10. С. 35 – 38.
8. Литовченко А. В., Игнатенко Г. К. Влияние остаточного электрического зазора между образцом и поршнем резонатора при измерении диэлектрических характеристик материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 36 – 40.
9. Певнева Н. А., Гурский А. Л., Кострикин А. М. Метод свободного пространства с использованием векторного анализатора цепей для определения диэлектрической проницаемости материалов на сверхвысоких частотах / Доклады БГУИР. 2019. № 4. С. 32 – 39.
10. Дьяконова О. А., Казанцев Ю. Н., Каленов Д. С. Измерительный комплекс для определения электромагнитных характеристик материалов резонансным методом с помощью скалярных анализаторов цепей / Журнал радиоэлектроники. 2017. № 7. С. 1 – 7.
11. Фомин Д. Г., Дударев Н. В., Даровских С. Н. Анализ методов измерения диэлектрических свойств материалов в СВЧ диапазоне длин волн / Журнал радиоэлектроники. 2021. № 6. С. 1 – 12. DOI: 10.30898/1684-1719.20216.6
12. Li E., Nie Z., Guo G., Zhaoh Q. Broadband measurements of dielectric properties of low-loss materials at high temperatures using circular cavity method / Progress in Electromagnetics Research, PIER 92. 2009. P. 103 – 120.
13. Жителев А. Е., Чирков Р. А., Миронов Р. А., Забейжайлов М. О. Исследование свойств деструктурирующих материалов при ступенчатом нагреве / XVI международный семинар «Структурные основы модифицированных материалов»: тезисы докладов. — Обнинск, 2021. С. 61 – 64.
14. Баринов Д. Я., Остепеникова О. Г., Мараховский П. С., Зуев Ф. В. Изучение динамики прогресса деструктурирующего теплозащитного материала методом математического моделирования температурных полей / Труды ВИАМ. 2019. № 8(80). С. 109 – 118. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-109-118
15. Зальцман Е. Б. Измерение параметров магнитодиэлектриков и немагнитных ферритов при помощи прямоугольного резонатора на волну H_{10} / Радиотехника. 1958. Т. 13. № 10. С. 76 – 80.
16. Yiguang Wang, Jinling Liu. Aluminum Phosphate-Mullite Composites for High-Temperature Radome Applications / Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2009. N 6. P. 190 – 194. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02324
17. Johnston P., Doyle E., Orzel R. Phenolics: A Literature Review of Thermal Decomposition Products and Toxicity / Journal of the American College of Toxicology. 1998. Vol. 7. N 2. P. 23 – 35.
18. Chen N., Gao S., Huo J., et al. Studies on high-temperature thermal transformation and dielectric property of aluminum-chromium phosphates / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. Vol. 116. N 2. P. 875 – 879.
19. Крылов В. П. Моделирование электромагнитных свойств многокомпонентного материала / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 7. С. 38 – 41. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-38-41
20. Бойков А. К., Павлов В. В., Пономарев В. П. и др. Определение характеристик стеклотекстолитов при высоких температурах / В кн.: Материалы антенных обтекателей. — М.: ОНТИ ВИАМ, 1964.
21. Павлов В. В., Семенова Г. П. Зависимость диэлектрической проницаемости стеклотекстолита от его компонентов / В кн.: Материалы антенных обтекателей. — М.: ОНТИ ВИАМ, 1964.
3. Krylov V. P. Measurement of dielectric properties of dioxide of silicon at a frequency of 10 GHz when heating to 1200°C in the cylindrical waveguide resonator / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2007. Vol. 73. N 9. P. 47 – 49 [in Russian].
4. Krylov V. P. Accounting of errors of definition of dielectric permeability by method of the waveguide resonator / Metrologiya. 1994. N 5. P. 33 – 36 [in Russian].
5. Egorov V. N., Kashchenko M. V., Onkhonov R. R. Accuracy of dielectric measurements in volume cylindrical H_{01r} -resonator / Izmerit. Tekhn. 2003. N 10. P. 41 – 45 [in Russian].
6. Litovchenko A. V. Features of a technique of processing of results of exact measurements ϵ and $\operatorname{tg} \delta$ on the microwave oven when heating a sample / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2004. Vol. 70. N 4. P. 31 – 36 [in Russian].
7. Litovchenko A. V. The high-precision microwave measuring instrument ϵ and $\operatorname{tg} \delta$ of the heated samples / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2002. Vol. 68. N 10. P. 35 – 38 [in Russian].
8. Litovchenko A. V., Ignatenko G. K. Influence of a residual electric gap between a sample and the piston of the resonator at measurement of dielectric characteristics of materials / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2012. Vol. 78. N 11. P. 36 – 40 [in Russian].
9. Pevneva N. A., Gursky A. L., Kostrikin A. M. Method of free space with use of the vector analyzer of chains for definition of dielectric permeability of materials at ultrahigh frequencies / Dokl. BGUIR. 2019. N 4. P. 32 – 39 [in Russian].
10. Dyakonova O. A., Kazantsev Yu. N., Kalenov D. S. A measuring complex for definition of electromagnetic characteristics of materials by a resonant method by means of scalar analyzers of chains / Zh. Radioélekt. 2017. N 7. P. 1 – 7 [in Russian].
11. Fomin D. G., Dudarev N. V., Darovsky S. N. The analysis of methods of measurement of dielectric properties of materials in the microwave oven the spectrum of lengths of waves / Zh. Radioélekt. 2021. N 6. P. 1 – 12 [in Russian]. DOI: 10.30898/1684-1719.20216.6
12. Li E., Nie Z., Guo G., Zhaoh Q. Broadband measurements of dielectric properties of low-loss materials at high temperatures using circular cavity method / Progress in Electromagnetics Research, PIER 92. 2009. P. 103 – 120.
13. Zhitelev A. E., Chirkov R. A., Mironov R. A., Zabezhaylov M. O. Research of properties of decomposing materials at step-by-step heating / XVI international seminar “Structural bases of the modified materials MNT-XVI”: theses of reports. — Obninsk, 2021. P. 61 – 64 [in Russian].
14. Barinov D. Ya., Ostepennikov O. G., Marakhovsky P. S., Zuev F. V. Studying of heating dynamics of decomposing heat protective material by the method of mathematical modeling of temperature fields / Tr. VIAM. 2019. N 8. P. 109 – 118 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-109-118
15. Zaltsman E. B. Measurement of parameters of magnetodielectrics and not magnetized ferrite by means of the rectangular resonator on H_{10} wave / Radiotekhnika. 1958. Vol. 13. N 10. P. 76 – 80 [in Russian].
16. Yiguang Wang, Jinling Liu. Aluminum Phosphate-Mullite Composites for High-Temperature Radome Applications / Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2009. N 6. P. 190 – 194. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02324
17. Johnston P., Doyle E., Orzel R. Phenolics: A Literature Review of Thermal Decomposition Products and Toxicity / Journal of the American College of Toxicology. 1998. Vol. 7. N 2. P. 23 – 35.
18. Chen N., Gao S., Huo J., et al. Studies on high-temperature thermal transformation and dielectric property of aluminum-chromium phosphates / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. Vol. 116. N 2. P. 875 – 879.
19. Krylov V. P. Modeling of electromagnetic properties of multicomponent material / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2018. Vol. 84. N 7. P. 38 – 41 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-38-41
20. Boykov A. K., Pavlov V. V., Ponomarev V. P., et al. Definition of characteristics of steklotekstolit at high temperatures / In book: Materials of radome. — Moscow: ONTI VIAM, 1964 [in Russian].
21. Pavlov V. V., Semenova G. P. Dependence of dielectric permeability of a steklotekstolit on its components / In book: Materials of radome. — Moscow: ONTI VIAM, 1964 [in Russian].

REFERENCES

1. Egorov V. N. Resonant methods of a research of dielectrics on UHF / Prib. Tekhn. Éksp. 2007. N 2. P. 5 – 38 [in Russian].
2. Litovchenko A. V., Ignatenko G. K. Some aspects of metrological support of measurement of dielectric properties of materials at an ultrahigh frequency in the spectrum of temperatures 20 – 1200 °C / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2010. Vol. 76. N 8. P. 66 – 69 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-40-45>

УСКОРЕННЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОНТАКТИРУЮЩЕЙ ПАРЫ АУСТЕНИТНАЯ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ — ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ

© Борис Александрович Гусев*, Анатолий Алексеевич Ефимов,
Валерий Владимирович Мартынов, Анна Николаевна Максимова

Научно-исследовательский технологический институт имени А. П. Александрова, Россия, 188540, Ленинградская обл., г. Сосновый Бор, Копорское ш., д. 72; *e-mail: gusev@niti.ru

*Статья поступила 7 сентября 2023 г. Поступила после доработки 6 февраля 2024 г.
Принята к публикации 18 марта 2024 г.*

В работе представлены результаты ускоренных коррозионных испытаний пары аустенитная нержавеющая сталь — титановый сплав в условиях повышенных температур и концентраций коррозионных агентов (условия развития механизма локальной коррозии не менялись). Предлагаемый подход включал провоцирование появления микроконцентраторов напряжений трехточечным нагружением испытываемых образцов и последующее принудительное развитие локальных видов коррозии путем одновременного воздействия повышенной концентрации коррозионных агентов и температуры при фиксированной выдержке в автоклаве. Результаты моделирования процесса коррозии сплава титана в контакте с нержавеющей сталью оценивали на основании данных, полученных при металлографических исследованиях состояния приповерхностных слоев металла и морфологии продуктов коррозии на подготовленных шлифах поверхности темплетов, вырезанных из исследуемых образцов. Исследовали пару сталь 08X18N10T — титановый сплав VT-5. Показано, что контакт образцов в условиях ускоренных коррозионных испытаний не приводит к значимому развитию локальных видов коррозии титанового сплава. Напротив, анализ состояния приповерхностных слоев образцов нержавеющей стали выявил наличие глубоких язв коррозии, в продолжение которых развивалась межкристаллитная коррозия. При этом коррозия аустенитной стали, как при наличии, так и в отсутствие контакта с титаном, протекала в три стадии: зарождение и слияние питтингов; образование язв ножевой коррозии; распространение межкристаллитных трещин в глубину стали. Предлагаемая методика коррозионных испытаний может быть использована при прогнозе возможного характера развития коррозии металлов в эксплуатационных условиях, создающих локальные зоны статических напряжений, и для оперативного реагирования по продлению проектного ресурса оборудования на объектах тепловой и атомной энергетики.

Ключевые слова: титановый сплав; нержавеющая сталь; контактная коррозия; нагруженное состояние; ускоренные автоклавные испытания.

ACCELERATED CORROSION TESTS OF A CONTACT PAIR AUSTENITIC STAINLESS STEEL – TITANIUM ALLOY

© Boris A. Gusev*, Anatoliy A. Efimov, Valeriy V. Martynov, Anna N. Maksimova

Alexandrov Research Institute of Technology, 72, Koperskoe sh., Sosnovy Bor, Leningradskaya obl., 188540, Russia;
*e-mail: gusev@niti.ru

Received September 7, 2023. Revised February 6, 2024. Accepted March 18, 2024.

The results of accelerated corrosion tests of a pair of austenitic stainless steel — titanium alloy under conditions of elevated temperatures and high concentrations of corrosive agents are presented, conditions for the developing the mechanism of local corrosion being the same. The proposed approach included provoking the appearance of microstress concentrators by three-point loading of test samples with subsequent forced development of local types of corrosion through simultaneous exposure to an increased concentration of corrosive agents and temperatures at a fixed exposure in an autoclave. The results of modeling the corrosion process in a titanium alloy being in contact with stainless steel are assessed proceeding from the data obtained from metallographic studies of the state of surface layers of the metal and the morphology of corrosion products on prepared sections of the surface of templates cut from the samples under study. We considered a pair of steel 08Kh18N10T — titanium alloy VT-5. It is shown that the contact of samples under conditions of accelerated corrosion tests does not lead to a significant development of local types of corrosion of the titanium alloy. On the contrary, analysis of the state of the surface layers of the samples of

stainless steel revealed the presence of deep corrosion pits, triggering the intergranular corrosion. In this case, corrosion of austenitic steel, both in the presence and in the absence of contact with titanium, proceeded in three stages: the initiation and fusion of pitting; formation of knife corrosion ulcers; propagation of intergranular cracks into the depth of steel. The proposed methodology of corrosion testing can be used to predict the possible nature of the development of metal corrosion under operating conditions that form local zones of static stresses in structural materials, and for prompt response to extend the design life of the equipment at thermal and nuclear power facilities.

Keywords: titanium alloy; stainless steel; contact corrosion; stressed state; accelerated autoclave testing.

Введение

Нержавеющие стали и сплавы титана — основные конструкционные материалы в атомной энергетике [1 – 5]. Обладающие высокой стойкостью по отношению к общей коррозии в условиях восстановительного водно-химического режима ядерных энергетических установок (ЯЭУ) эти сплавы проявляют склонность к развитию локальных видов коррозии [6 – 10]. Для подтверждения проектного и прогнозирования фактического ресурса материалов в связи со сложностью изучаемых процессов и трудностями их экспериментального исследования на действующем оборудовании необходима разработка лабораторных методов оценки устойчивости изучаемых образцов к локальным видам коррозии [11].

Цель работы — разработка методики ускоренных коррозионных испытаний (УКИ) контактирующей пары нержавеющая сталь — титановый сплав для оценки коррозионной стойкости и срока службы материалов в эксплуатационных условиях.

Материалы, методика, оборудование

Для исследования подготовили четыре блока образцов нержавеющей стали 08X18H10T и титанового сплава ВТ-5 (блоки *К*, *Л*, *М*, *Н*) (см. таблицу).

Исходные стальные образцы (рис. 1) прямоугольной формы (длина — 50, ширина — 10 мм) вырезали из листа нержавеющей стали (толщина — 2 мм) и собирали в блоки *К* и *Л*. Блок *Л* отличался от блока *К* степенью нагружения: блок *Л* был нагружен в области упругих деформаций, блок *К* — в области упругопластической деформации (после снятия нагрузки изгиб образца со-

хранялся). В обоих блоках прямой контакт образцов отсутствовал.

Исходные образцы титанового сплава (рис. 2) изготавливали продольным разрезом трубки (длина — 50, диаметр — 15, толщина стенки — 2 мм) и вместе со стальными образцами размещали в блоках *М* и *Н*. При этом в блоке *М* образцы стали и титана находились в нагруженном состоянии в отсутствии прямого контакта, а в блоке *Н* — в прямом контакте (механические напряжения (заневоливание) образцов отсутствовали).

Рабочие поверхности образцов перед испытаниями зачищали до шероховатости не грубее $R_a = 2,5$ мкм.

Ускоренные автоклавные испытания проводили в следующих коррозионных средах: 1) 0,1 Н водный раствор HCl + 5 % NaCl; 2) 10 %-ный водный раствор NaOH + 4 % NaF.

При выборе рецептуры растворов коррозионных агентов, ускоряющих локальные виды коррозии, типичные в первую очередь для аустенитных сталей, учитывали следующее [12]: а) заданные условия ускорения процесса не должны приводить к изменению механизма коррозии в конкретной среде; б) при проведении УКИ должны учитываться состав и параметры коррозионной среды в рабочих условиях (кислая среда в области рабочих температур при нейтральном кислотном и щелочном восстановительном водно-химических режимах); в) при оценке коррозионной стойкости в процессе УКИ необходимо выделить и ускорить доминирующий вид локальной коррозии, присущий образцам в эксплуатационных условиях (например, склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) в случае аустенитных сталей [13]).

Условия ускоренных коррозионных испытаний

Conditions of accelerated corrosion testing

Блок	Напряжение	Контакт сталь – титан	Температура, °C	Время пребывания в коррозионной среде 1, ч	Время пребывания в коррозионной среде 2, ч
<i>К</i>	+	–	200	—	≥2000
<i>Л</i>	+	–	200	—	≥2000
<i>М</i>	+	–	200	≥1000	≥1000
<i>Н</i>	–	+	200	≥2000	—



Рис. 1. Исходные образцы стали 08X18H10T и собранные блоки *Л* и *К* до коррозионных испытаний

Fig. 1. The initial steel samples and assembled blocks *L* and *K* before corrosion tests

Эксперименты проводили с учетом стандарта ИСО 7384–1986, определяющего требования к образцам, аппаратуре и методике коррозионных испытаний в различных коррозионных средах. Использовали метод провоцирования ускоренного появления микроконцентраторов напряжений на поверхности образцов с последующим принудительным развитием локальных видов коррозии под действием высоких концентраций специально введенных коррозионных агентов при повышенных температурах и механическом нагружении образцов на изгиб в области упруго-пластической деформации.

Выбранная схема нагружения (ГОСТ 9.901.2–89) предполагала трехточечное нагружение образцов. Изгибающее напряжение создавалось за счет размещения цилиндра (диаметр — 3 мм) в средней точке между образцами (скрепление образцов между собой осуществляли по концам с помощью болта с гайкой (см. рис. 2)). При этом величина напряжения зависела от натяжения соединения на концах образцов.

Максимальное растягивающее напряжение создавалось на выпуклой поверхности образца напротив места касания его с цилиндром при

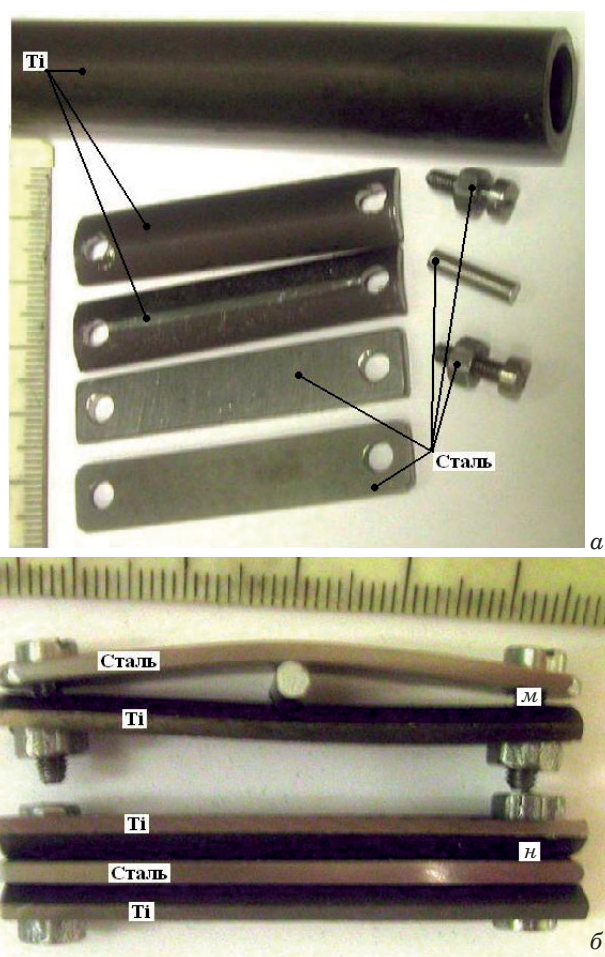


Рис. 2. Исходные образцы титанового сплава и аустенитной стали отдельно (*а*) и в блоках *М* и *Н* (*б*) до коррозионных испытаний

Fig. 2. The initial titanium and steel samples separately (*a*) and assembled in blocks *M* and *N* (*b*) before corrosion tests

практически одинаковой площади контакта образцов. Болты, гайки и цилиндр изготавливали из стали 08X18H10T. В блоке *Н* между двумя образцами из титанового сплава прокладывали образец из аустенитной стали (см. рис. 2). Все образцы скрепляли по краям винтами с гайкой, образцы при этом механически не нагружались.

Для оценки коррозионной стойкости без контакта с титановым сплавом проводили УКИ образцов аустенитной стали с заневоливанием в упругой (блок *Л*) и упругопластической (блок *К*) областях (см. рис. 1).

Подготовленные блоки с напряженными образцами помещали в автоклав, содержащий раствор с коррозионно-агрессивными химическими соединениями. Блок *Н* выдерживали 2000 ч в среде 1, блоки *К* и *Л* — 2000 ч в среде 2, блок *М* — по 1000 ч последовательно в средах 1 и 2.

Визуальный контроль коррозионных изменений состояния поверхности образцов проводили через 200, 500, 1000, 1500 и 2000 ч с использова-

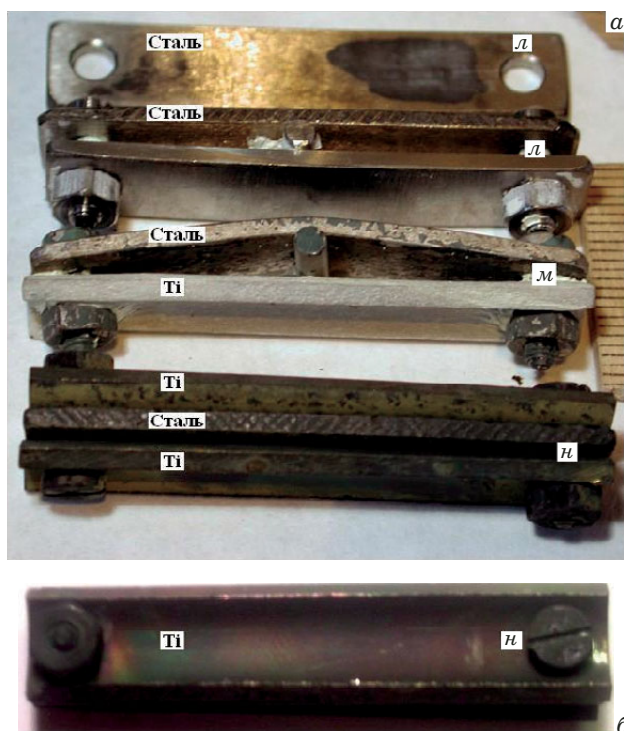


Рис. 3. Блоки *Л, М, Н* после коррозионных испытаний (2000 ч): *а, б* — вид сбоку и сверху (со стороны титанового образца)

Fig. 3. Blocks *L, M, N* after corrosion tests (2000 h): *a, b* — side and top view (from the side of a titanium sample)

нием металлографических оптических микроскопов при малом увеличении ($\times 2 - 100$).

После автоклавных испытаний при заданных условиях (температуре и продолжительности испытаний) проводили металлографическое исследование блоков, включающее последовательные операции визуального контроля и исследование поверхностных изменений образцов по сравнению с исходным состоянием [14]. Далее анализировали изменения состояния приповерхностных слоев металла и морфологию продуктов коррозии на подготовленных шлифах с получением изображений на оптическом микроскопе ($\times 300 - 800$).

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены образцы аустенитной стали в контакте с титановым сплавом (блоки *Л, М, Н*) при трехточечном заневоливании после автоклавных испытаний.

Состояние поверхности стального образца (блок *М*) в зоне максимальных напряжений показано на рис. 4. Видно, что после коррозионных испытаний (2000 ч) на боковой поверхности образца сформировались магистральные (сквозные) трещины. Аналогичные дефекты наблюдались в продольном сечении образцов (блок *К*) на

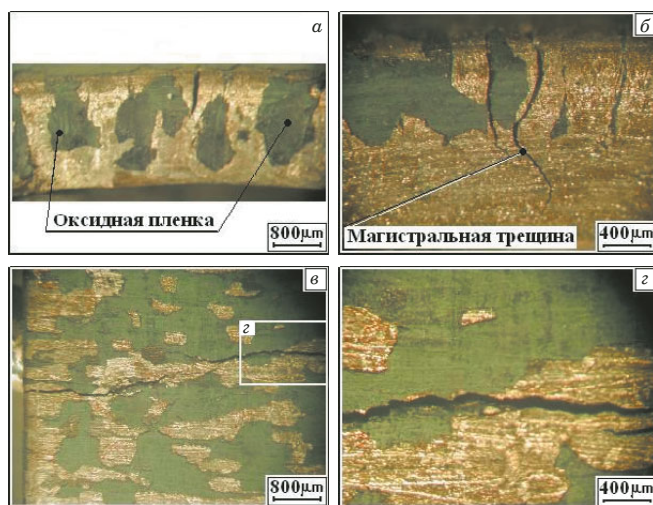


Рис. 4. Состояние боковой (*а, б*) и верхней (*в, г*) поверхностей стального образца (блок *М*) после коррозионных испытаний

Fig. 4. Condition of the side (*a, b*) and upper (*c, d*) surfaces of a steel sample (block *M*) after corrosion tests



Рис. 5. Магистральная (сквозная) трещина в продольном сечении образцов (блок *К*) на участке максимального напряженного состояния

Fig. 5. The main (through) crack in the longitudinal section of samples (block *K*) at the site of the maximum stress state

участке максимального напряженного состояния (рис. 5).

Исследование шлифа поперечного сечения и состояния приповерхностных слоев стальных образцов (блок *Н*) показало, что после пребывания в коррозионной среде на поверхности образцов образуются рыхлые продукты коррозии и наблюдается нарушение сплошности оксидной пленки.

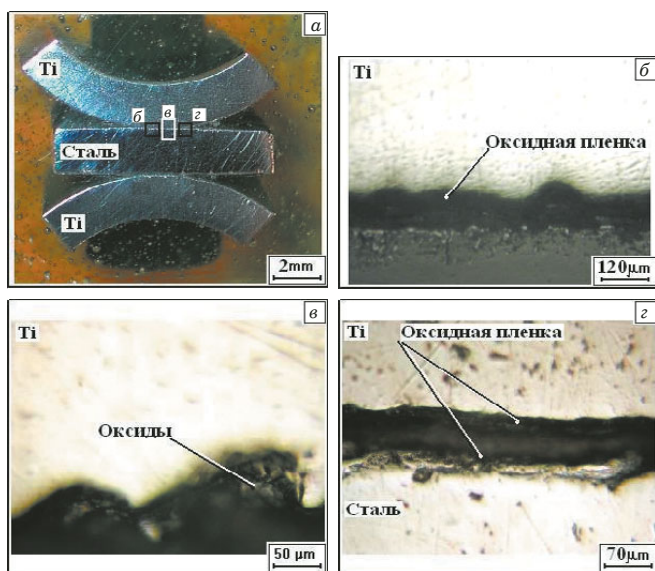


Рис. 6. Шлиф поперечного сечения образцов (блок *H*) (а) и увеличенные фрагменты коррозионных повреждений образцов титанового сплава и стали (б – з)

Fig. 6. The cross section of samples (block *N*) (а) and fragments of the corrosion damage to titanium alloy and steel samples (б – д)

На титановых образцах фиксировали развитие общей коррозии (рис. 6).

Кроме того, анализ приповерхностных слоев в поперечном сечении образцов аустенитной стали после УКИ в контакте с титаном (блок *H*) выявил, что на поверхности стали и титана образуются слои продуктов коррозии. В приповерхностных слоях стального образца наблюдаются питтинги и глубокие язвы коррозии, в продолжение которых развивается МКК (рис. 7).

Наиболее интенсивно коррозия стали развивается на участках, находящихся в максимально напряженном состоянии. На поверхности образцов фиксировали трещины различной глубины и протяженности, под слоем продуктов коррозии — большое количество язв ножевой коррозии с меж-

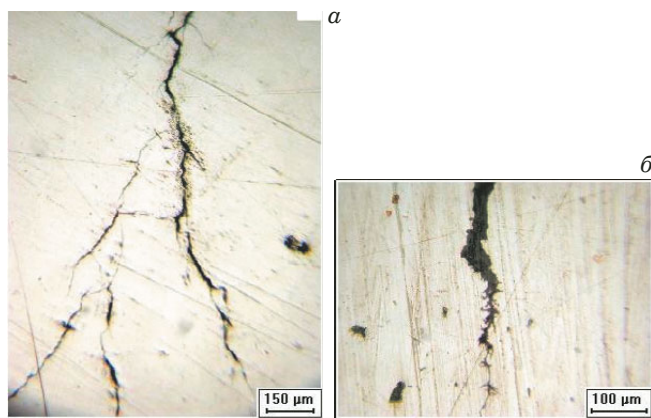


Рис. 8. Коррозионные микротрещины стальных образцов в блоках *M* (а) и *L* (б) в зоне максимального напряженного состояния после 2000 ч УКИ

Fig. 8. Corrosion microcracks of steel samples in blocks *M* (а) and *L* (б) in the zone of maximum stress state after 2000 h of accelerated tests

кристаллитным развитием в глубину образца (рис. 8).

В отличие от нержавеющей стали контактирующие образцы титанового сплава в условиях испытаний не обнаруживали склонности к локальным видам коррозии. Наблюдались незначительные следы общей коррозии с образованием тонких слоев продуктов коррозии на поверхности (см. рис. 6).

Можно сделать вывод, что предлагаемый подход к проведению УКИ позволяет прогнозировать возможный характер развития коррозии металла в эксплуатационных условиях, создающих локальные зоны статических напряжений на конструкционные материалы. В частности, при контакте аустенитной стали с титановыми сплавами под напряжением последние не подвергались локальным видам коррозии [15]. Критическое состояние стали при примененном способе заневоливания наступало при длительности УКИ ≥ 1000 ч при 200 °С. При этом локаль-

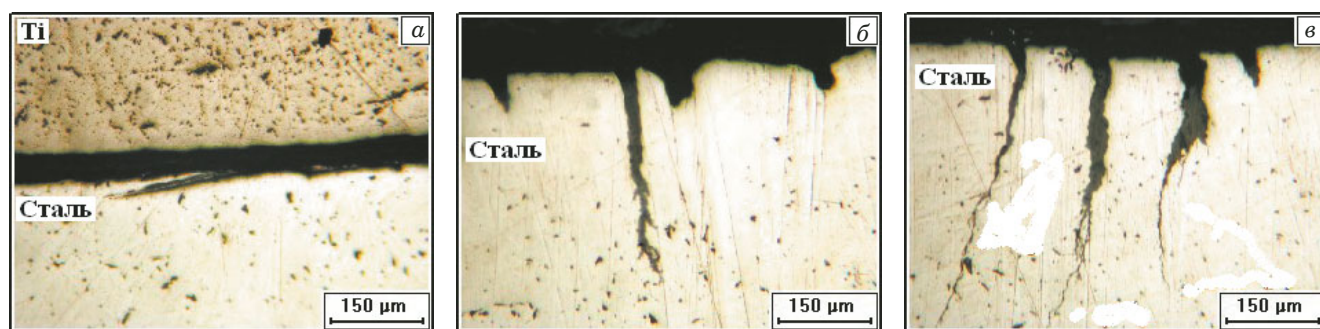


Рис. 7. Микротрещины стального образца (блок *N*) в контакте с титановым сплавом после 500 (а), 1000 (б) и 2000 ч (в) УКИ в кислой среде

Fig. 7. Microcracks of a steel sample (block *N*) in contact with a titanium alloy after 500 (а), 1000 (б), and 2000 h (с) of accelerated tests in an acidic environment

ную коррозию титанового сплава в условиях испытаний не фиксировали. Вместе с тем коррозия аустенитной стали в контакте с титаном протекала в три стадии: 1) зарождение и слияние питтингов; 2) образование язв ножевой коррозии; 3) распространение межкристаллитных трещин в глубину стали.

Заключение

Таким образом, проведенные испытания показали, что нержавеющие стали в условиях восстановительного водно-химического режима ЯЭУ проявляют склонность к развитию локальных видов коррозии. Для прогнозирования фактического ресурса оборудования необходима оценка устойчивости изучаемых образцов к локальной коррозии. Предложенный подход к УКИ образцов контактирующей пары нержавеющая сталь – титановый сплав в условиях статического нагружения стального образца при повышенной температуре учитывает состав и параметры коррозионной среды в рабочих условиях ЯЭУ, определяет условия ускорения доминирующего вида локальной коррозии при отсутствии влияния на ее механизм. УКИ не выявили развития специфических видов коррозии нержавеющей стали и титанового сплава, вызванных наличием контакта между ними.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 519 с.
- Чечулин Б. Б., Мальшев В. Н. Коррозионная стойкость титановых сплавов. — М.: Румб, 1988. — 80 с.
- Фокин М. Н., Рускол Ю. С., Мосолов А. В. Титан и его сплавы в химической промышленности. — Л.: Химия, 1978. — 200 с.
- Герасимов В. В., Монахов А. С. Материалы ядерной техники. — М.: Энергоиздат, 1982.
- Рыбин В. В., Ушков С. С., Кожевников О. А. Сплавы на основе титана — перспективный материал для атомной энергетики / Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 159 – 168.
- Рускол Ю. С. Коррозия и пассивность сплавов титана в растворах галогенидов. — М.: Металлургия, 1969. — 279 с.
- Томашов Н. Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. — М.: Металлургия, 1985. — 80 с.
- Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. — М.: Металлургия, 1993.
- Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. Коррозия и защита титана. — М.: Машгиз, 1963. — 168 с.
- Синявский В. С. Сопrotивление титановых сплавов различным видам коррозионного растрескивания / Технология легких сплавов. 2010. № 4. С. 80 – 85.
- Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. Теория и практика. — М.: Металлургия, 1966.
- Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов. — М.: Металлургия, 1989.
- Каспарова О. В. Межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей / Технология легких сплавов. 2011. № 3. С. 85 – 90.
- Абрамова М. Г., Гончаров А. А., Никитин Я. Ю. Исследование коррозионной стойкости сплава AMg6 и стали 12X18H10T в условиях нагружения и влияния факторов окружающей среды / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 33 – 40. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-33-40
- Синявский В. С., Луккина С. И. Коррозионное растрескивание титановых сплавов в нейтральных водных растворах / Технология легких сплавов. 1980. № 8. С. 72 – 83.

REFERENCES

- Ilin A. A., Kolachev B. A., Polkin I. S. Titanium alloys. Compound. Structure. Properties. Directory. — Moscow: VILS-MATI, 2009. — 519 p. [in Russian].
- Chechulin B. B., Malyshev V. N. Corrosion resistance of titanium alloys. — Moscow: Rumb, 1988. — 80 p. [in Russian].
- Fokin M. N., Ruskol Yu. S., Mosolov A. V. Titanium and its alloys in the chemical industry. — Leningrad: Khimiya, 1978. — 200 p. [in Russian].
- Gerasimov V. V., Monakhov A. S. Materials of nuclear technology. — Moscow: Energoizdat, 1982. [in Russian].
- Rybin V. V., Ushkov S. S., Kozevnikov O. A. Titanium-based alloys are a promising material for nuclear power / Vopr. Materialoved. 2006. N 1(45). P. 159 – 168 [in Russian].
- Ruskol Yu. S. Corrosion and passivity of titanium alloys in halide solutions. — Moscow: Metallurgiya, 1969. — 279 p. [in Russian].
- Tomashov N. D. Titanium and corrosion-resistant alloys based on it. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 80 p. [in Russian].
- Tomashov N. D., Chernova G. P. Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1993. [in Russian].
- Tomashov N. D., Altovsky R. M. Corrosion and protection of titanium. — Moscow: Mashgiz, 1963. — 168 p. [in Russian].
- Sinyavsky V. S. Resistance of titanium alloys to various types of corrosion cracking / Tekhnol. Legk. Splavov. 2010. N 4. P. 80 – 85 [in Russian].
- Rozenfeld I. L., Zhigalova K. A. Accelerated methods of corrosion testing of metals. Theory and practice. — Moscow: Metallurgiya, 1966. [in Russian].
- Gerasimov V. V. Prediction of metal corrosion. — Moscow: Metallurgiya, 1989. [in Russian].
- Kasparova O. V. Inter-crystalline corrosion of stainless steels / Tekhnol. Legk. Splavov. 2011. N 3. P. 85 – 90 [in Russian].
- Abramova M. G., Goncharov A. A., Nikitin Ya. Yu. Investigation of corrosion resistance of AMg6 alloy and 12X18N10T steel under loading conditions and the influence of environmental factors / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 6. P. 33 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-33-40
- Sinyavsky V. S., Lukina S. I. Corrosion cracking of titanium alloys in neutral aqueous solutions / Tekhnol. Legk. Splavov. 1980. N 8. P. 72 – 83 [in Russian].

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-46-52>

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ АЛЮМИНИЯ ПРИ ИСПЫТАНИИ ПО МЕТОДУ ТЕЙЛОРА

© **Николай Владимирович Мелёхин***, **Артем Дмитриевич Тюкалов**,
Александр Андреевич Бобров, **Владимир Васильевич Баландин**,
Владимир Владимирович Баландин, **Алексей Владимирович Нохрин**

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23; *e-mail: melehin@nifti.unn.ru

*Статья поступила 30 августа 2023 г. Поступила после доработки 6 сентября 2023 г.
Принята к публикации 29 сентября 2023 г.*

Цель работы — оценка изменений микроструктуры алюминия в условиях динамической деформации в довольно широком диапазоне скорости и степени деформации. Исследовано распределение микроструктуры и прочностных свойств в сечении образцов чистого алюминия марки А99 после динамической деформации по схеме Тейлора. Испытания проводили при комнатной температуре с использованием легкогазовой пушки ПГ-20, при скоростях метания образца 127 и 165 м/с. Микроструктуру исследовали с помощью интерференционного микроскопа Leica IM DRM и растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Для исследования однородности распределения деформации в образцах использовали микротвердомер HVS-1000. Установлено, что в образцах алюминия после испытания по схеме Тейлора можно выделить три характерные зоны: упругой деформации, пластической деформации, интенсивной пластической деформации, которая располагается в области соударения образца со стальной преградой. Показано, что динамическая деформация приводит к измельчению зеренной структуры от 1 – 1,1 мм до 2,5 – 3 мкм — при больших скоростях удара. В зоне соударения наблюдается вытянутая форма зерен. Использованный метод позволил определить критическую степень деформации, необходимую для начала фрагментации, и объяснить формирование зон слабой и интенсивной деформации. Показано, что критическая степень деформации, соответствующая началу фрагментации зерен, повышается от 0,18 до 0,21 при увеличении скорости метания образца от 127 до 165 м/с. В зоне слабой деформации пластическая деформация протекает путем внутриверного наклепа и начальных стадий фрагментации. В зоне интенсивной пластической деформации происходит формирование мелкозернистой микроструктуры, которое приводит к повышению микротвердости алюминия в соответствии с уравнением Холла – Петча.

Ключевые слова: алюминий; пластическая деформация; высокоскоростная деформация; тест Тейлора.

HIGH-STRAIN RATE DEFORMATION OF ALUMINUM DURING THE TAYLOR TEST

© **Nikolay V. Melekhin,*** **Artem D. Tukulov**, **Aleksandr A. Bobrov**,
Vladimir V. Balandin, **Vladimir V. Balandin**, **Aleksey V. Nokhrin**

Lobachevsky Nizhny Novgorod National Research State University, 23 Gagarina pr., Nizhny Novgorod, 603022 Russia;
*e-mail: melehin@nifti.unn.ru

Received August 30, 2023. Revised September 6, 2023. Accepted September 29, 2023.

The aim of the study is to develop a methodology for assessing changes in the microstructure of aluminum under dynamic deformation in a rather wide range of the strain rate and strain degree. The distribution of the microstructure and the strength properties in the cross-section of pure aluminum samples (A99) after dynamic deformation according to the Taylor test were studied. The tests were carried out at room temperature using a PG-20 light-gas cannon, at sample throwing speeds of 127 and 165 m/sec. An interference microscope (Leica IM DRM) and a scanning electron microscope (Jeol JSM-6490) were used to study the aluminum microstructure; the microhardness measurements were carried out on an HVS-1000 device to study the uniformity of the strain distribution in samples. It is shown that three characteristic areas

can be distinguished in aluminum samples after Taylor test: the elastic deformation zone, the plastic deformation zone, and the zone of severe plastic deformation, which is located in the area of collision of the sample with a steel barrier. It is shown that dynamic deformation reduced the grain structure from 1 – 1.1 μm to 2.5 – 3 μm at high impact velocities. An elongated grain shape is observed in the collision zone. The proposed method provided determination of the critical strain degree necessary for the onset of grain fragmentation and allowed us to explain the formation of zones of weak and severe plastic deformation. It is shown that the critical strain degree corresponding to the beginning of grain fragmentation increases from 0.18 to 0.21 with an increase in the throwing speed of the sample from 127 to 165 m/sec. In the zone of weak deformation, plastic deformation proceeds by intragrain riveting and the initial stages of grain fragmentation. In the zone of severe plastic deformation, a fine-grained microstructure is formed, which leads to an increase in the microhardness of aluminum in accordance with the Hall – Petch equation.

Keywords: aluminum; plastic deformation; high-strain rate; Taylor test.

Введение

Процессы высокоскоростной деформации характерны для широкого спектра технологических операций обработки и формовки алюминиевых изделий, а также для некоторых эксплуатационных процессов, таких как срабатывание ударостойких оболочек (например, картера двигателя внутреннего сгорания), ударное воздействие на летательные аппараты или космическую технику, повреждения донной части легких плавсредств об неоднородности берегового грунта и пр. Понимание особенностей деформационного поведения алюминия в условиях высокоскоростного нагружения необходимо при разработке новых алюминиевых сплавов с повышенной динамической прочностью [1].

Следует подчеркнуть, что механизмы деформационного поведения алюминия и алюминиевых сплавов при высоких скоростях деформации ($\sim 10^3 - 10^4 \text{ c}^{-1}$) и при квазистатическом нагружении существенно отличаются [2 – 6]. Например, в указанном диапазоне скоростей динамического (ударного) нагружения наблюдается существенная зависимость напряжения течения от скорости деформации, в то время как при квазистатическом нагружении величина предела текучести практически не зависит от нее [2, 3, 7]. Поскольку особенности деформационного поведения материала обусловлены эволюцией его микроструктуры при нагружении, то исследование трансформации микроструктуры при высокоскоростном воздействии является актуальной задачей.

Методы исследования влияния амплитуды, скорости и степени деформации на микроструктуру и механические характеристики материалов для квазистатического и динамического диапазонов существенно отличаются. Так, для изучения квазистатической деформации (скорости деформации до 10^0 c^{-1}) чаще всего используют стандартные разрывные машины, позволяющие проводить механические испытания в соответствии с ГОСТ 1497 или иными нормативными документами. Деформационное поведение материа-

лов при скоростях $10^2 - 10^4 \text{ c}^{-1}$ часто исследуется методом Кольского, реализованным на разрезных стержнях Гопкинсона [8 – 10]. Несмотря на широкое распространение данного метода, он имеет некоторые недостатки, к которым можно отнести малый размер образцов и сложности с интерпретацией результатов исследований микроструктуры, в процессе нагружения последовательно подвергаемой циклическому воздействию волн нагрузки и разгрузки [9, 10]. Менее распространенным, но активно применяемым способом изучения особенностей динамического деформационного поведения материалов является тест Тейлора [11 – 14]. К недостаткам данного метода следует отнести неоднородность распределения деформации в сечении образца, а к положительным сторонам — возможность его использования для подбора констант уравнения Джонсона – Кука [12, 15] и иных полуфеноменологических уравнений, описывающих деформационное поведение материала в широком интервале температур и скоростей нагружения.

Цель данной работы — разработка метода оценки изменений микроструктуры материала в достаточно широких диапазонах скорости и степени деформации. Оценку проводили на образцах высокочистого алюминия, подвергнутых динамическому нагружению по схеме Тейлора. В результате испытаний в образце наблюдали диапазон структурных состояний от практически нулевой степени деформации в хвостовой части до деформации до 100 – 150 % со скоростью до 10^4 c^{-1} — в головной части. Это позволило на одном образце (в одном эксперименте) исследовать особенности эволюции микроструктуры в широких интервалах степеней и скоростей деформации.

Материалы, методы, оборудование

Объект исследований — заготовки высокочистого алюминия марки А99 (Al — 99 %, Fe — не более 0,003 %, Si — не более 0,010 %), изготовленные методом вакуумного индукционного литья с использованием литейной машины Indu-

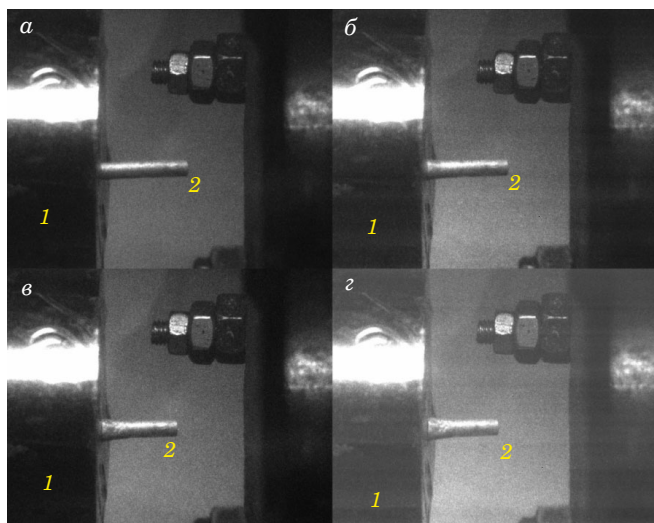


Рис. 1. Кадры высокоскоростной съемки динамических испытаний образца алюминия по методу Тейлора: скорости соударения 165 м/с; а – г – 0, 20, 40, 60 мкс соответственно; 1 – стальная преграда; 2 – образец алюминия

Fig. 1. High-speed shooting of dynamic tests of an aluminum sample using the Taylor test method. The impact velocity is 165 m/sec; а – d – 0, 20, 40, 60 μsec, respectively; 1 – steel barrier; 2 – aluminum sample

therm VCC-300, квадратного сечения $20 \times 20 \times 150$ мм. Для испытаний из полученных заготовок методом электроэрозионной резки получали образцы диаметром 5 мм и высотой 25 мм.

Динамическое нагружение образцов по схеме теста Тейлора проводили путем метания образцов со скоростями 127 и 165 м/с с использованием легкогазовой пушки ПГ-20 при комнатной температуре.

Следует отметить, что в основе метода Тейлора лежит предположение об одномерном распространении волн в жесткопластическом материале [7]. Образец на большой скорости ударяется в преграду из закаленной стали, которая в условиях эксперимента не испытывает пластических деформаций. В процессе испытания в образце протекают процессы пластической и упругой деформации, которая неоднородно распределяется вдоль оси образца. На рис. 1 приведена покадровая высокоскоростная съемка испытаний образца чистого литого алюминия. Для высокоскоростной съемки использовали камеру PCO HSFCpro.

Схема образца после испытания в тесте Тейлора представлена на рис. 2. После испытания металлический образец имеет зоны 1 – 3 – соответственно упругой, пластической и интенсивной пластической деформации (см. рис. 2). Размеры зон зависят от свойств материала и режимов испытаний. В зоне упругой деформации микроструктура и механические свойства соответствуют аналогичным параметрам исходного материала. В зоне пластической деформации

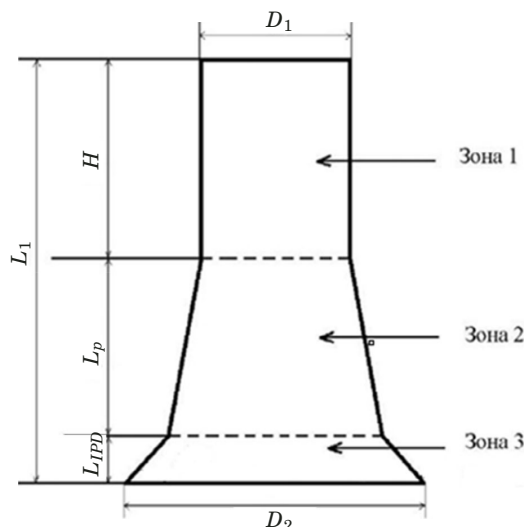


Рис. 2. Схема образца после соударения с жесткой преградой: зоны 1 – 3 – области упругих, пластических и интенсивных пластических деформаций соответственно [16]

Fig. 2. Schematic view of the sample after impact with a rigid barrier. Zone 1 is the area of elastic deformations; Zone 2 is the area of plastic deformation; Zone 3 is the area of severe plastic deformation [16]

происходит незначительное изменение механических свойств и микроструктуры. Для зоны интенсивной пластической деформации характерна перестройка зеренной микроструктуры (измельчение/фрагментация зерен), а также значительное увеличение механических свойств материала.

По конечной форме образца после проведения испытаний можно оценить величину динамического предела текучести σ_T [14, 16]:

$$\frac{\sigma_T}{\rho v_0^2} = \frac{l_0 - H}{2(l_0 - l_1)} \frac{1}{\ln(l_0/H)}, \quad (1)$$

где l_0 – исходная длина образца; H – длина недеформированного участка (зона 1); l_1 – длина деформированного образца; ρ – плотность материала; v_0 – скорость удара. При расчетах динамического предела текучести изменением плотности материала обычно пренебрегают.

Образцы после испытаний разрезали вдоль оси с использованием электроэрозионной резки. Исследовали микроструктуру и микротвердость деформированного металла в каждой из зон в соответствии с рис. 2.

Микроструктуру алюминия исследовали с использованием оптического микроскопа Leica IM DRM и растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Для выявления микроструктуры алюминия использовали метод травления после электролитической полировки. В качестве электролита применяли раствор, состоящий из 20 %

Таблица 1. Результаты металлографических исследований микроструктуры образцов алюминия после испытания по методу теста Тейлора с различными скоростями

Table 1. Results of metallographic studies of the microstructure of aluminum samples after testing by the Taylor test method with different speeds

Номер зоны	Средний размер зерна <i>d</i> , мкм	
	Скорость метания 163 м/с	Скорость метания 127 м/с
1	1010 ± 242	1101 ± 321
2	954 ± 253	831 ± 234
3	2,5 ± 0,6	2,9 ± 0,7

CH₃COOH и 10 % HClO₄. Травление образцов алюминия проводили в растворе, состоящем из HF (15 мл) + HNO₃ (3 мл) + глицерин (40 мл). Средний размер зерна алюминия определяли методом хорд.

После металлографических исследований проводили измерение твердости HV образцов (при нагрузке 0,1 кг) с использованием твердомера HVS-1000.

Обсуждение результатов

В исходном состоянии образцы алюминия марки А99 имели равномерную крупнозернистую микроструктуру со средним размером зерна 1,0 – 1,1 мм (зерна равноосной формы). Средняя твердость образцов — 180 ± 10 МПа.

Цилиндрические образцы алюминия подвергали динамическому нагружению по схеме теста Тейлора со скоростями удара 127 и 165 м/с. Типичные фотографии деформированных образцов представлены на рис. 3. Искривленная форма образцов свидетельствует о том, что их соударение со стальной преградой происходило под некоторым углом.

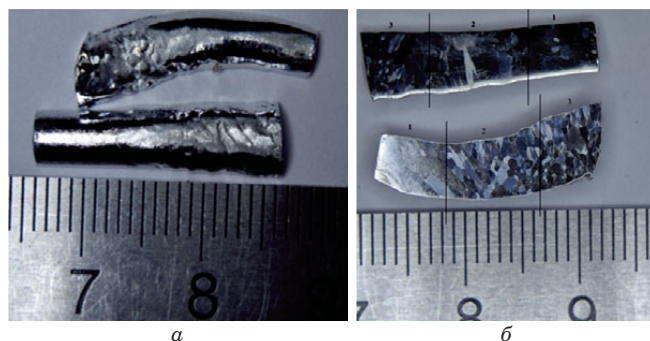


Рис. 3. Образцы, подвергнутые динамическому нагружению по схеме теста Тейлора: *a* — наружные поверхности образцов после удара со скоростями 165 (нижний) и 127 м/с (верхний); *б* — протравленные сечения

Fig. 3. Samples after dynamic loading according to the Taylor test scheme: *a* — the outer surface of the samples after the impact (impact velocity 165 m/sec (lower) and 127 m/sec (upper)); *b* — etched sections

В качестве примера на рис. 3, б представлены условно разделенные на зоны 1 – 3 протравленные сечения деформированных образцов.

Зеренная микроструктура в зонах 1 и 2 практически не изменилась по сравнению с исходным литым материалом. В зоне 3 наблюдается существенное измельчение зеренной микроструктуры — в месте соударения со стальной преградой наблюдаются вытянутые фрагменты длиной 5 – 10 мкм и шириной 2,5 – 3 мкм. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры образцов в зоне 3 приведены на рис. 4. Видно, что коэффициент удлинения зерен (отношение длины к ширине зерен) близок к 2,5 – 3. По предварительной оценке степень деформации алюминия в зоне 3 составляет 60 %.

В табл. 1 приведены результаты исследования микроструктуры в разных зонах образцов. Видно, что увеличение скорости метания приводит к незначительному уменьшению среднего размера зерна в зоне соударения образца со

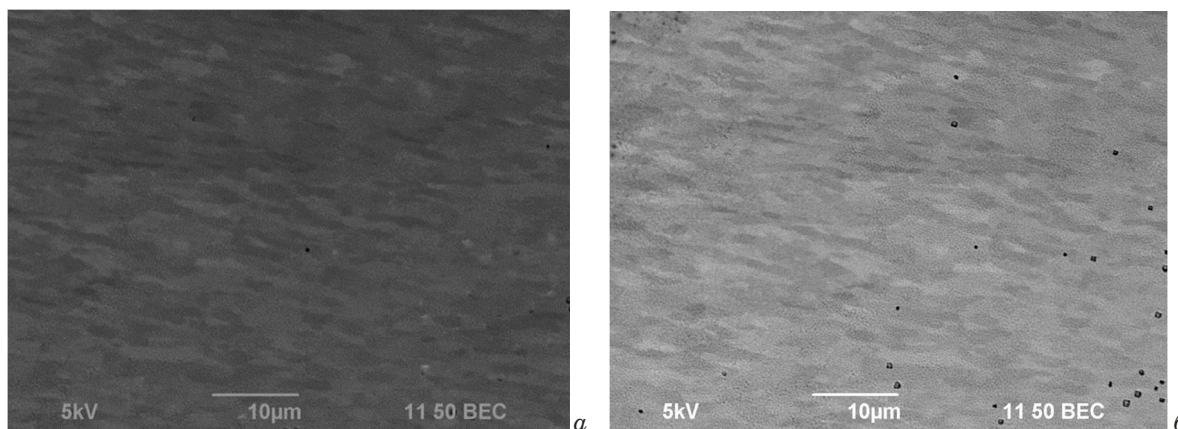


Рис. 4. Изображение зеренной микроструктуры образцов алюминия А99 в зоне 3: *a* и *б* — скорости удара 127 и 165 м/с
Fig. 4. SEM image of the grain microstructure of A99 aluminum samples in zone 3: *a* — 127 m/sec, *b* — 165 m/sec

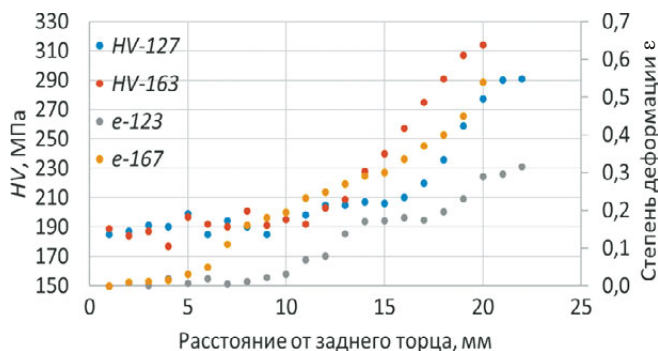


Рис. 5. Распределение величины микротвердости (HV) и степени поперечной деформации (ε) вдоль оси образцов

Fig. 5. Distribution of the microhardness (HV) and strain along the axis of the samples

стальной преградой. Следов первичной рекристаллизации в микроструктуре алюминия не наблюдается. Это позволяет предположить, что нагрев образца алюминия в зоне интенсивной пластической деформации незначителен, а основным механизмом измельчения зеренной микроструктуры алюминия при данных скоростях нагружения является фрагментация при интенсивной пластической деформации (см. [2]).

Определенные с использованием соотношения (1) значения динамического предела текучести образцов приведены в табл. 2. Видно, что увеличение скорости деформации приводит к росту динамического предела текучести. Скорость деформации оценивали по результатам высокоскоростной съемки процесса деформации.

На рис. 5 показаны распределения микротвердости и степени поперечной деформации вдоль оси образцов после динамических испытаний. Величину поперечной деформации оценивали по увеличению диаметра образца в соответствующем сечении относительно исходного диаметра образца. Экспериментальные точки получены усреднением по трем параллельным измерениям.

Видно, что по мере приближения к зоне соударения образца с поверхностью стальной пре-

Таблица 2. Расчетные значения механических свойств (динамического предела текучести, микротвердости) и скорости деформации для образцов алюминия, подвергнутых нагружению по схеме теста Тейлора

Table 2. Calculated values of the mechanical properties (dynamic yield strength, microhardness) and the deformation rate for aluminum samples subjected to loading according to the Taylor test

Измеряемые величины	Скорость метания	
	127 м/с	165 м/с
HV , МПа (зона 3)	290 ± 10	315 ± 10
$\sigma_{\text{дл}}$, МПа	165	208
$\dot{\varepsilon}$, с ⁻¹	$9,9 \cdot 10^3$	$12,1 \cdot 10^3$

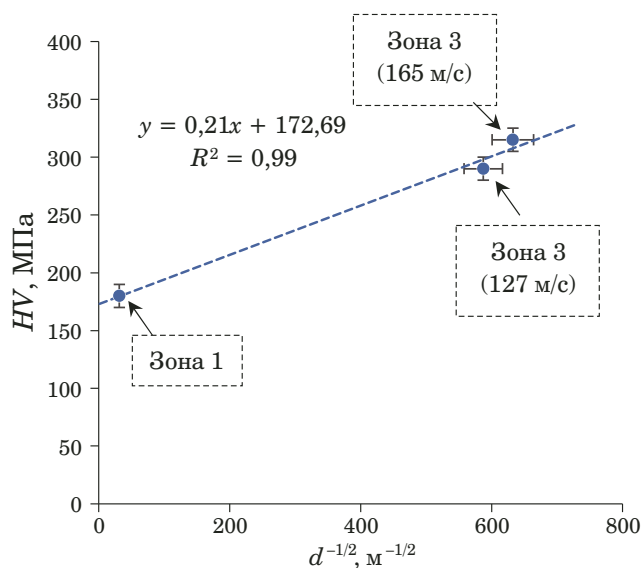


Рис. 6. Зависимость микротвердости алюминия от размера зерна в координатах $HV - d^{-1/2}$ (проверка выполнимости соотношения Холла – Петча)

Fig. 6. Dependence of the aluminum microhardness on the grain size in coordinates $HV - d^{-1/2}$. (Checking the feasibility of the Hall – Petch relation)

грады наблюдается монотонный рост микротвердости и степени деформации. В зоне 3, протяженность которой не превышает 10 % от остаточной длины образца, микротвердость достигает 290 – 310 МПа и практически не изменяется в пределах погрешности. Ход кривых распределения микротвердости и остаточной деформации показывает, что максимальное упрочнение наблюдается после достижения степени деформации 0,18 для образца, испытанного при скорости 127 м/с и 0,21 для образца, испытанного по схеме теста Тейлора со скоростью 165 м/с. Увеличение скорости метания от 127 до 163 м/с приводит к повышению микротвердости в зоне 3 от 290 до 315 МПа и степени деформации — от 0,32 до 0,54 %.

Таким образом, можно считать, что после деформации на величину порядка 0,2 в материале начинается интенсивная фрагментация, приводящая в итоге к формированию мелкозернистой микроструктуры.

Косвенным признаком, свидетельствующим о том, что измельчение зерен является основным механизмом повышения микротвердости в зоне 3, является выполнение соотношения Холла – Петча. Как видно из рис. 6, зависимость $HV - d^{-1/2}$ может быть с хорошей точностью интерполирована прямой линией. Коэффициент Холла – Петча, соответствующий углу наклона зависимости $HV - d^{-1/2}$, составляет $K \approx 0,2$ МПа \cdot м^{1/2}. Эта величина K близка к литературным значениям данного коэффициента для мелкозернистых алюминиевых сплавов, полученных методами

интенсивного пластического деформирования (см. [17 – 19]).

Заключение

Описана методика определения параметров, отвечающих за эволюцию микроструктуры металла при динамической деформации.

Проведенный металлографический анализ и исследование распределения микротвердости образцов чистого алюминия марки А99 после испытаний по схеме теста Тейлора показали, что динамическая деформация может приводить к измельчению зеренной структуры от 1000 – 1100 до 2,5 – 3 мкм. Использованный метод анализа результатов позволил определить критическую степень деформации, необходимую для начала фрагментации, а также объяснить формирование зон слабой и интенсивной деформаций. В зоне слабой деформации пластическая деформация протекает путем внутриверного наклепа и начальных стадий фрагментации. В зоне интенсивной пластической деформации происходит формирование мелкозернистой микроструктуры. Повышение твердости алюминия в зоне интенсивной пластической деформации происходит в соответствии с уравнением Холла – Петча.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSWR-2023-0037).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Нестеренко Г. И., Кулемин А. В., Ким А. С. и др.** Сравнительное исследование характеристик современных алюминиевых сплавов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 7. С. 50 – 55. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-50-55
2. **Райнхарт Дж. С., Пирсон Дж.** Поведение металлов при импульсных нагрузках. Учебник. — М.: Издательство иностранной литературы, 1958. — 295 с.
3. **Эпштейн Г. Н.** Строение металлов, деформированных взрывом. Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1988. — 279 с.
4. **Lord J. D., Morrell R. M.** Comparison of static and dynamic methods for measuring stiffness of high modulus steels and metal composites / Canadian Metallurgical Quarterly. 2014. Vol. 53(3). P. 292 – 299.
5. **Gray G. T.** High-Strain-Rate Deformation: Mechanical Behavior and Deformation Substructures Induced / Annual Review of Materials Research. 2012. Vol. 42(1). P. 285 – 303.
6. **Armstrong R. W., Walley S. M.** High strain rate properties of metals and alloys / International Materials Reviews. 2008. Vol. 53(3). P. 105 – 128.

7. **Borodin E. N., Gruzdkov A. A., Mayer A. E., et al.** Physical nature of strain rate sensitivity of metals and alloys at high strain rates / Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 991. P. 1 – 9.
8. **Брагов А. М., Ломунов А. К., Русин Е. Е.** Методика исследования динамических свойств материалов с использованием составных стержней Гопкинсона / Прикладные проблемы прочности и пластичности: Всесоюз междуз. сб. Вып. 16. — Горький: Горьк. ун-т, 1980. С. 138 – 144.
9. **Altenbach H., Öchsner A., eds.** Encyclopedia of Continuum Mechanics. — E-book, 2020. — 2837 p.
10. **Song B., Jin H., Antoun B. R.** Kolsky Tension Bar Techniques for Dynamic Characterization of Alloys / Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. Bristol. 2011. P. 175 – 178.
11. **Sen S., Banerjee B., Shaw A.** Taylor Impact Test Revisited: Determination of Plasticity Parameters for Metals at High Strain Rate / International Journal of Solids and Structures. 2020. Vol. 193. P. 357 – 374.
12. **Buchar J., Forejt M., Jopek M., Křivánek I.** Evaluation of constitutive relations for high strain rate behaviour using the Taylor Test / J. DePhysique 2000. Vol. 9. P. 75 – 80.
13. **Meyers M. A.** Dynamic Behavior of Materials, 1st ed. — New York: John Wiley & Sons, Inc, 1994. — 327 p.
14. **Taylor G. I.** The use of flat-ended projectiles for determining dynamic yield stress I. Theoretical considerations / Proc. R. Soc. London Ser. A Math. Phys. Sci. 1948. Vol. 194. P. 289 – 299.
15. **Sedaghat H., Xu W., Zhang L., Liu W.** On the Constitutive Models for Ultra-High Strain Rate Deformation of Metals / International Journal of Automotive Technology. 2020. Vol. 20. P. 31 – 37. DOI: 10.1007/sec12239-019-0125-5
16. **Pakhnutova N. V., Boyangin E. N., Skoda O. A., et al.** Microhardness and Dynamic Yield Strength of Copper Samples upon Impact on a Rigid Wall / Advanced Engineering Research. 2022. Vol. 22. N 3. P. 224 – 231.
17. **Farhat Z. N., Ding Y., Northwood D. O., Alpas A. T.** Effect of grain size on friction and wear of nanocrystalline aluminum / Materials Science and Engineering: A. 2006. Vol. 206(2). P. 302 – 313.
18. **Kamikawa N., Huang X., Tsuji N., Hansen N.** Strengthening mechanisms in nanostructured high-purity aluminium deformed to high strain and annealed / Acta Materialia. 2009. Vol. 57(14). P. 4198 – 4208.
19. **Dangwal S., Edalati K., Valiev R. Z., et al.** Breaks in the Hall – Petch Relationship after Severe Plastic Deformation of Magnesium, Aluminum, Copper, and Iron / Crystals. 2023. Vol. 13. P. 413 – 431. DOI: 10.3390/cryst13030413

REFERENCES

1. **Nesterenko G. I., Kulemin A. Vol., Kim A. S., et al.** Comparison of the characteristics of modern aluminum alloys / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 7. P. 50 – 55 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-50-55
2. **Reinhart J. S., Pearson J.** Behavior of metals under impulsive loads. Textbook [Russian translation]. — Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1958. — 295 p.
3. **Epstein G. N.** Structure of metals deformed by explosion. 2nd edition. — Moscow: Metallurgiya, 1988. — 279 [in Russian].
4. **Lord J. D., Morrell R. M.** Comparison of static and dynamic methods for measuring stiffness of high modulus steels and metal composites / Canadian Metallurgical Quarterly. 2014. Vol. 53(3). P. 292 – 299.
5. **Gray G. T.** High-Strain-Rate Deformation: Mechanical Behavior and Deformation Substructures Induced / Annual Review of Materials Research. 2012. Vol. 42(1). P. 285 – 303.
6. **Armstrong R. W., Walley S. M.** High strain rate properties of metals and alloys / International Materials Reviews. 2008. Vol. 53(3). P. 105 – 128.
7. **Borodin E. N., Gruzdkov A. A., Mayer A. E., et al.** Physical nature of strain rate sensitivity of metals and alloys at high strain rates / Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 991. P. 1 – 9.

8. **Bragov A. M., Lomunov A. K., Rusin E. E.** Methodology for the study of dynamic properties of materials using Hopkinson composite rods / Applied problems of strength and plasticity: All-Union interuniversity collection. Issue 16. — Gor'ky: Gork. univ., 1980. P. 138 – 144 [in Russian].
9. **Altenbach H., Öchsner A., eds.** Encyclopedia of Continuum Mechanics. — E-book, 2020. — 2837 p.
10. **Song B., Jin H., Antoun B. R.** Kolsky Tension Bar Techniques for Dynamic Characterization of Alloys / Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. Bristol. 2011. P. 175 – 178.
11. **Sen S., Banerjee B., Shaw A.** Taylor Impact Test Revisited: Determination of Plasticity Parameters for Metals at High Strain Rate / International Journal of Solids and Structures. 2020. Vol. 193. P. 357 – 374.
12. **Buchar J., Forejt M., Jopek M., Krivánek I.** Evaluation of constitutive relations for high strain rate behaviour using the Taylor Test / J. DePhysique 2000. Vol. 9. P. 75 – 80.
13. **Meyers M. A.** Dynamic Behavior of Materials, 1st ed. — New York: John Wiley & Sons, Inc, 1994. — 327 p.
14. **Taylor G. I.** The use of flat-ended projectiles for determining dynamic yield stress I. Theoretical considerations / Proc. R. Soc. London Ser. A Math. Phys. Sci. 1948. Vol. 194. P. 289 – 299.
15. **Sedaghat H., Xu W., Zhang L., Liu W.** On the Constitutive Models for Ultra-High Strain Rate Deformation of Metals / International Journal of Automotive Technology. 2020. Vol. 20. P. 31 – 37. DOI: 10.1007/sec12239-019-0125-5
16. **Pakhnutova N. V., Boyangin E. N., Skoda O. A., et al.** Microhardness and Dynamic Yield Strength of Copper Samples upon Impact on a Rigid Wall / Advanced Engineering Research. 2022. Vol. 22. N 3. P. 224 – 231.
17. **Farhat Z. N., Ding Y., Northwood D. O., Alpas A. T.** Effect of grain size on friction and wear of nanocrystalline aluminum / Materials Science and Engineering: A. 2006. Vol. 206(2). P. 302 – 313.
18. **Kamikawa N., Huang X., Tsuji N., Hansen N.** Strengthening mechanisms in nanostructured high-purity aluminium deformed to high strain and annealed / Acta Materialia. 2009. Vol. 57(14). P. 4198 – 4208.
19. **Dangwal S., Edalati K., Valiev R. Z., et al.** Breaks in the Hall – Petch Relationship after Severe Plastic Deformation of Magnesium, Aluminum, Copper, and Iron / Crystals. 2023. Vol. 13. P. 413 – 431. DOI: 10.3390/cryst13030413

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-53-59>

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОДНОКРАТНОМ РАСТЯЖЕНИИ МИКРООБРАЗЦОВ

© Александр Александрович Рыбин¹, Даниил Вячеславович Рубан^{1*}, Александр Анатольевич Червяков², Сергей Алексеевич Ульянов¹

¹ Центральный научно-исследовательский институт химии и механики, Россия, 115487, Москва, ул. Нагатинская, д. 16а; *e-mail: Daniilruban@yandex.ru

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.

Статья поступила 22 августа 2023 г. Поступила после доработки 11 сентября 2023 г. Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Принципы проектирования изделий из новейших сложноструктурированных полимерных композиционных материалов обуславливают необходимость учета масштабно-структурных эффектов, определяемых процессами на надмолекулярном и молекулярном уровнях полимера: релаксационными, кинетическими (разрыв и рекомбинация химических связей), рекристаллизации надмолекулярных структур и др. Развитие этих процессов описывается функциями релаксации, которые, в свою очередь, могут быть рассчитаны с помощью функций спектров времен релаксации. Цель работы состояла в разработке специализированной оснастки для испытаний микрообразцов с варьируемой рабочей частью на одноосное растяжение, экспериментальной методики и расчетного алгоритма обработки получаемых данных измерений, а также экспериментальной апробации созданного подхода к определению спектральных функций релаксации. Предложен метод оценки функций релаксации не на фиксированных уровнях напряжения в пределах линейной упругости, текущих точках диаграмм деформирования, при фиксированных значениях модуля линейной упругости, а в расширенном диапазоне деформирования образцов, вплоть до предразрывных состояний. Создан комплект испытательной оснастки, предназначенной для испытаний микрообразцов с толщиной рабочей части 0,2 – 1,2 мм на растяжение. Оснастка может устанавливаться на современные высокоточные разрывные машины. Проведены тестовые испытания микрообразцов из полиэтилентерефталата толщиной 50 и 175 мкм на растяжение с учетом масштабного фактора. Описан вариант испытаний на растяжение микрообразцов, технологически стабилизируемых бумажными рамками специальной формы. На основе данных испытаний микрообразцов с постоянной скоростью деформации построены диаграммы, отображающие кинетику изменения спектральных функций релаксации ориентированного полиэтилентерефталата. Описан метод применения этих диаграмм для расчетов эмпирических спектров времен релаксации. Представлены результаты испытаний микрообразцов полиэтилентерефталата. Приведены диаграммы деформирования исследованных полимерных образцов и рассчитанные по описанной методике расчётные диаграммы функций спектров времен релаксации.

Ключевые слова: функция релаксации; микрообразцы; испытательная оснастка; диаграмма деформирования; микромолекулярная структура; полимер; разрушение.

A METHOD FOR DETERMINING THE SPECTRAL RELAXATION FUNCTIONS OF POLYMERS UNDER SINGLE STRETCHING OF MICRO SAMPLES

© Alexander A. Rybin,¹ Daniil V. Ruban,^{1*} Alexander A. Chervyakov,² Sergei A. Ulyanov¹

¹ Central research institute of chemistry and mechanics, 16a, ul. Nagatinskaya, Moscow, 115487, Russia; *e-mail: Daniilruban@yandex.ru

² Moscow Aviation Institute (national research university), 4, Volokolamskoye shosse, Moscow, 125993, Russia.

Received August 22, 2023. Revised September 11, 2023. Accepted October 30, 2023.

The principles of designing products made of the latest complex-structured polymer composite materials necessitate the need to take into account the large-scale structural effects determined by processes at the supramolecular and molecular levels of the polymer: relaxation, kinetic (breaking and recombination of

chemical bonds), recrystallization of supramolecular structures, etc. The development of these processes is described by relaxation functions, which, in turn, can be calculated using the functions of relaxation time spectra. The purpose of the work was to develop a specialized equipment for testing micro-samples with a variable working part for uniaxial stretching along with the experimental technique and computational algorithms for processing the obtained measurement data, and experimental approbation of the developed approach to determining spectral relaxation functions. A method is proposed for estimating relaxation functions not at fixed stress levels within linear elasticity, at secant points of deformation diagrams, at fixed values of the linear elasticity modulus, but within an extended range of the sample deformation up to pre-rupture states. A set of test equipment designed for tensile tests of micro-samples with a thickness of the working part of 0.2 – 1.2 mm has been developed. The tooling can be installed on modern high-precision breaking machines. Tensile tests of polyethylene terephthalate micro-samples with a thickness of 50 and 175 μm were carried out taking into account the scale factor. A tensile test of micro-samples that are technologically stabilized by paper frames of a special shape is described. Diagrams illustrating the kinetics of changes in the spectral relaxation functions of oriented polyethylene terephthalate (PET) are constructed proceeding from the data of testing micro-samples with a constant strain rate. A method for using these diagrams in calculations of empirical relaxation time spectra is described. The results of testing micro-samples of polyethylene terephthalate are presented. Illustrative deformation diagrams of the studied polymer samples and calculated diagrams of functions of relaxation time spectra calculated according to the described method are given.

Keywords: relaxation function; microsamples; test equipment; stress-strain diagram; micro-molecule structure; polymer; destruction.

Введение

Разработки современных технологических приемов формирования сложных и функциональных изделий из широкого класса традиционных и новых полимерных материалов требуют решения задач методической оценки их физико-механических свойств [1 – 3]. Развиваемые принципы проектирования изделий из новейших сложноструктурированных полимерных композиционных материалов [4, 5] нередко основаны на описании закономерностей деформационного поведения материалов при напряжениях, выходящих за рамки линейной упругости [6]. Выраженно нелинейное поведение полимеров отмечается в стенках нового класса ячеистых материальных элементов, широко используемых в слоистых панелях [7, 8] в качестве внутренних заполнителей. Модели механического поведения материалов в отмеченных условиях разрабатывают на основе линейных и нелинейных моделей вязкоупругого тела [9 – 11] с заданными законами деформирования составляющих звеньев моделей. Наиболее удачные для конкретных условий эксплуатации модели материалов и значения параметров этих моделей могут обеспечить эффективную конструктивную разработку изделий и методов их формования, в том числе методами новейших технологий переработки полимеров.

Достоверность определения значений параметров, характеризующих свойства материалов, существенно может быть повышена при учете метрологических особенностей проведения испытаний полимерных образцов на одноосное растяжение и молекулярно-кинетических закономерностей развития основных механизмов деформационных процессов в рабочей части образцов [12].

Метрологические требования обеспечения достоверности испытаний обуславливают необходимость учета масштабно-структурных эффектов [13, 14], которые зависят от размеров образцов, конструкции элементов испытательных систем, расчетных схем обработки результатов измерений и др. Практика исследовательских работ [15] выявила в качестве оптимальных ряд форм микрообразцов пленочного и волоконного типов.

Молекулярно-кинетические закономерности возникновения и развития механизмов деформационного отклика испытываемого образца определяются процессами на надмолекулярном и молекулярном уровнях полимера: релаксационными, кинетическими (разрыв и рекомбинация химических связей), рекристаллизации надмолекулярных структур и др. Развитие этих процессов описывают функции релаксации, которые, в свою очередь, могут быть рассчитаны с помощью функций спектров времен релаксации [6, 9, 16]. Накоплен существенный опыт практического использования вязкоупругих механических моделей материалов, оперирующих различными видами функций релаксаций, позволяющих с различной степенью приближения учесть релаксационную память полимеров на основе наследственной теории Больцмана – Вольтерра. Перечень применяемых функций релаксации широк и может быть достаточен для решения многих инженерных задач. Однако для определения видов функции релаксации обычно используют эксперименты в пределах линейной упругости материалов при малых значениях деформаций образцов, что ведет к ограниченной области применения соответствующих расчетных соотношений. Расчетные возможности таких опреде-

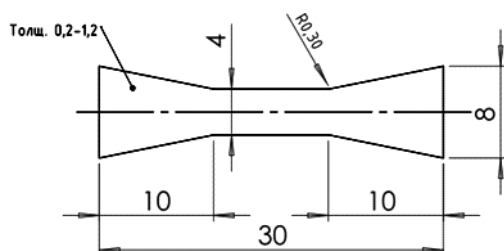


Рис. 1. Схема полимерных образцов с варьируемой толщиной рабочей зоны

Fig. 1. The shape of polymer samples with a varying thickness of the working area

ляющих функций ограничены допускаемыми нагрузками малых уровней по напряжениям [9].

Необходим методический подход, обеспечивающий экспериментальное определение спектральных функций релаксации полимеров при уровнях испытательных статических и квазистатических нагрузок, достигающих стадий напряженно-деформированных состояний, предшествующих разрушению. Теоретические разработки таких функций спектров релаксационных процессов уже проведены в [6, 9] и известны методы их определения в пределах линейной вязкоупругости.

Цели данной работы:

1) разработка оснастки для испытаний микрообразцов полимеров с варьируемой толщиной рабочей зоны (0,2 – 1,2 мм), надежно сочленяемой с измерительной системой высокоточной испытательной машины;

2) создание экспериментальной методики и расчетного алгоритма обработки получаемых данных измерений при испытаниях микрообразца на одноосное растяжение для определения спектральных функций при деформационных состояниях образца вплоть до стадий, предшествующих разрушению;

3) экспериментальная апробация созданного подхода к определению спектральных функций релаксации, рассматриваемых для тестовых образцов типовых полимеров промышленного производства.

Методика испытаний

Испытания малогабаритных образцов указанного размерного диапазона на растяжение до разрыва проводили на высокоточной разрывной машине SHIMADZU AG-X plus 10 kN. Штатный комплект оснасток этой машины не предназначен для микрообразцов, необходимых для достижения целей данной работы. Поэтому была разработана малогабаритная оснастка для размещения исследуемых микрообразцов, надежно устанавливаемая в элементах сочленения с измери-

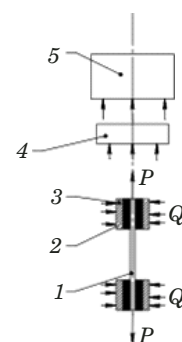


Рис. 2. Принципиальная схема испытания микрообразцов на растяжение: 1 — испытуемый образец; 2 — бумажно-клеевые прокладки; 3 — зажим; 4 — датчик усилий растяжения; 5 — вычислительный блок

Fig. 2. Schematic diagram of the tensile testing of micro samples: 1 — test sample; 2 — paper-glue pads; 3 — clamp; 4 — tensile force sensor; 5 — computing unit

тельными датчиками нагружающего устройства машины. Конструкция зажимов в новой оснастке предназначена для установки указанных типов полимерных микрообразцов, схема которых приведена на рис. 1. Поперечное утонение рабочей зоны допустимо и аналогично конфигурации, представленной в работе [17]. Для предварительной ориентационной стабилизации тонких образцов применяли известный метод их фиксирования в бумажных рамках. В оснастку образцы вставляли вместе с рамкой, а перед испытанием рамку надрезали для приведения образца в рабочее состояние.

Принципиальная схема испытаний микрообразцов на одноосное растяжение приведена на рис. 2. Испытания полимерных образцов по данной схеме проводят в целях получения достоверных данных по изменению спектральных функций релаксации на всех стадиях деформационного поведения материала образца вплоть до разрыва. Именно кинетическое рассмотрение функций релаксации позволяет выявить стадии термофлуктуационных и атермических механизмов разрушения исследуемых образцов [6, 13, 16, 15]. Стадии этих механизмов деформационного отклика на внешние нагрузки определяют кинетику изменения релаксационных модулей упругости образцов и достоверные диаграммы деформирования растягиваемых до разрыва полимерных образцов (см. рис. 2). Испытуемый образец 1 через бумажно-клеевые прокладки 2 (бумажные рамки) фиксируют в оснастке посредством зажимов 3. Усилие растяжения P передается от траверсы машины к образцу 1 через передаточное звено — измерительный датчик 4. Оцифрованные показания датчика 4 направляются в вычислительный блок машины 5 и регистрируются в виде диаграммы деформирования в координатах напряжение – деформация. Усилие поперечного

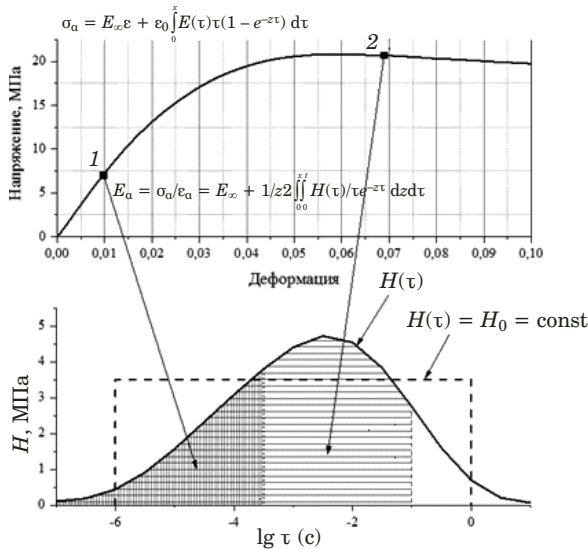


Рис. 3. Схема аппроксимации спектральных функций релаксации $H(\tau)$, прямоугольником H_0 и точки диаграмм деформирования, соответствующие различным уровням $H(\tau)$

Fig. 3. Mapping of spectral relaxation functions by approximation $H(\tau)$, rectangle H_0 , and points of deformation diagrams corresponding to different levels of $H(\tau)$

зажима головок образца Q можно регулировать согласно целям измерений.

Методика обработки экспериментальных данных

Спектральные функции релаксации (при некоторых условиях их определения) могут выявить последовательность наиболее значимых для конкретных условий нагружения механизмов молекулярного отклика полимера на внешние воздействия и их влияние на формирования реальных функционально-механических свойств изучаемых образцов материалов. В частности, такими механизмами внутреннего отклика полимера на силовые нагрузки объясняют низкопрочные, прочные, высокопрочные, суперпрочные состояния полимерных структур практически одной химической природы [6, 13, 15, 16]. В основе многих фактов проявления специфических свойств полимеров лежат релаксационные структурные процессы [18, 19].

Рассмотрим спектральные функции релаксации полимеров $H(\tau)$, применив некоторые подходы, изложенные в работах [15, 13, 19]. Целесообразны варианты аппроксимаций функций вспомогательного качества с последующим их преобразованием методом Лапласа [6]. Однако возможности этого подхода весьма ограничены использованием, например, секущих значений модуля упругости на достаточно произвольно назначенных единственных контрольных деформациях [17]. В частности, проведем анализ напря-

женно-деформированных состояний испытуемого образца, условно представленных на рис. 3. Исследования показывают, что каждому достигнутому уровню деформационного состояния образца соответствует определенное положение функции $H(\tau)$.

Таким образом, целесообразнее применить способ множественного отображения функции $H(\tau)$, для чего, по нашему мнению, вполне пригоден способ приближенного выражения $H(\tau)$ для каждого НДС прямоугольным спектром на основе соотношения для действительной части комплексного модуля:

$$E'(\omega) = E_\infty + \frac{H_0}{2} \ln \frac{1 + \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}, \quad (1)$$

где ω — частота; E' — действительная часть модуля; τ_1 — время релаксации самого быстрого звена; τ_2 — время релаксации самого медленного звена полимерной структуры. Ввиду малой скорости деформации в проводимом испытании примем $\omega = 1/\tau$. На рис. 3 качественно сопоставлены аппроксимационного вида функции $H(\tau)$ [6] и прямоугольный спектр H_0 для режима деформирования с постоянной скоростью. Равновесный модуль упругости E_∞ в (1) может и отсутствовать. Тогда приближенно релаксационный модуль упругости образца

$$E_p(t) = \frac{H(t)}{2} \ln \frac{1 + \tau_1^2/t^2}{1 + \tau_2^2/t^2}, \quad (2)$$

где значение текущего уровня функции $H(\tau_i)$ определяется контрольным временем процесса деформации t .

Согласно соотношению (2) релаксационный модуль упругости E_p не является величиной постоянной и явно зависит от степени внутреннего молекулярного отклика полимера. Об этом говорят и соотношения теории памяти материалов, полученные из уравнения Больцмана – Вольтерра. Причем обычные функции релаксации выражены через функции спектра времен релаксации $H(\tau)$.

Преобразуем (2) в выражение $H(\tau)$ через модуль E_p :

$$H(\tau) = \frac{2E_p}{\ln \frac{1 + \tau_1^2/t^2}{1 + \tau_2^2/t^2}}. \quad (3)$$

С использованием данного выражения в любой точке диаграммы деформирования можно рассчитать релаксационный модуль E_p и соответствующий ему уровень спектральной функции $H(\tau)$. Тогда для обозначенных точек могут быть определены значения прямоугольных спектров H_i . Еще раз отметим соответствие (см. рис. 3)

диаграмм деформирования $\sigma - \varepsilon$ и диаграмм спектральной функции $H_i - \ln \tau$, или $H - \tau$.

Обсуждение результатов

Диаграммы спектральных функций $H(\tau)$ иллюстрировали экспериментальными данными, полученными испытаниями микрообразцов из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в виде пленок с одноосной промышленной вытяжкой. Использовали пленки двух толщин — 50 и 175 мкм. Образцы испытывали при комнатной температуре (~24 °С) с постоянной скоростью деформирования 2 мм/мин. На рис. 4 представлены диаграммы деформирования для этих образцов. Разрывные нагрузки в пределах, характерных для каждой толщины рабочей части (50 мкм, 175 мкм), были примерно одинаковы и соответствовали типовому разбросу данных измерений. Пленки меньшей толщины в данном случае имели существенно меньшие уровни разрывных напряжений.

Особенности деформирования исследованных микрообразцов свидетельствуют о явном различии релаксационных процессов в них, что и отражается на уровнях их деформационно-прочностных свойств.

Определенную информацию о различии этапных деформационных процессов в микрообразцах при разрывном растяжении могут дать диаграммы спектральных функций релаксации $H(\tau)$, выявляющие различные этапы релаксационного отклика внутренней молекулярной структуры микрообразцов. Для исследуемых пленок из ПЭТФ диаграммы $H(\tau)$, а также соответствующие им диаграммы деформирования представле-

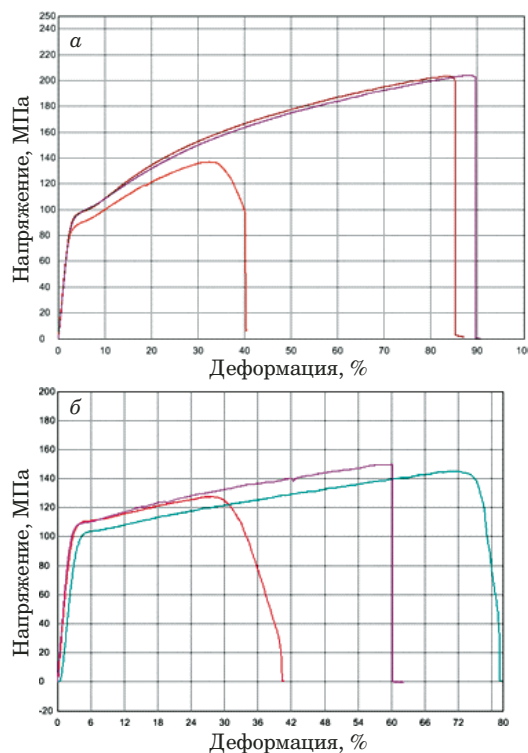


Рис. 4. Диаграммы деформирования микрообразцов из полиэтилентерефталата толщиной 50 (а) и 175 мкм (б)

Fig. 4. Deformation diagrams of polyethylene terephthalate micro-samples with a thickness of 50 (a) and 175 μm (b)

ны на рис. 5 и 6. Спектральные диаграммы построены посредством соотношений (1) – (3) на основе приведенных диаграмм деформирования во временном периоде деформирования образцов до разрыва. Обратим внимание, что диаграммы $H(\tau)$ для образцов обеих толщин (50 и 175 мкм)

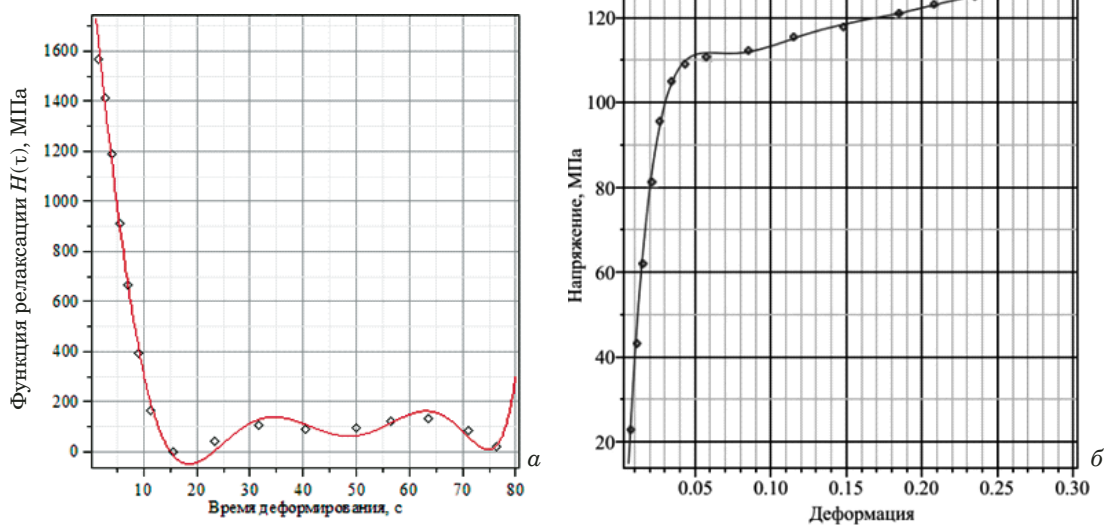


Рис. 5. Спектральная функция релаксации образца из ПЭТФ толщиной 50 мкм (а) и соответствующая ей диаграмма деформирования (б)

Fig. 5. The spectral relaxation function of a PET sample (50 μm) (a) and the corresponding deformation diagram (b)

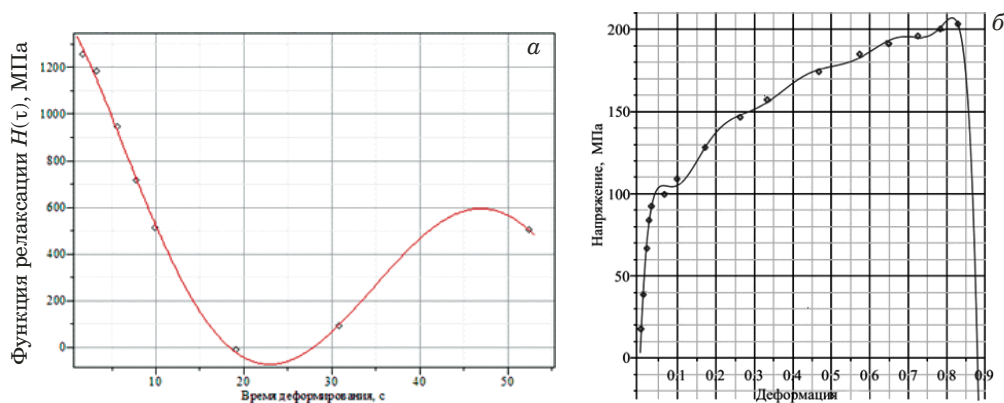


Рис. 6. Спектральная функция релаксации образца из ПЭТФ толщиной 175 мкм (а) и соответствующая ей диаграмма деформирования (б)

Fig. 6. The spectral relaxation function of a PET sample (175 μm) (a) and the corresponding deformation diagram (b)

при начальной идентичности (до 15 с) в дальнейшем отражают весьма различные характеры процессов молекулярных откликов. Предположительный перечень процессов, развивающихся в микрообразцах на молекулярном уровне, не ограничивается только релаксационными переходами [6, 17, 20]. В полимерах выявлены не менее важные механизмы внутренних процессов, сопутствующих релаксационным переходам [13, 15, 16]. Их возможное развитие отражает диаграмма $H(\tau)$ и показывает степень их включения в формирование механических свойств материала. Сопутствующими процессами могут быть: рекристаллизация на надмолекулярном уровне; дилатонные возбуждения множественных микрообъемов; кинетические разрывы перенапряженных химических связей и их рекомбинации и др. При сравнении диаграмм $H(\tau)$ на рис. 5 и рис. 6 отчетливо видно различие внутренних процессов в рассматриваемых типах образцов ПЭТФ.

Без специальных структурных исследований, конечно, трудно судить о степени течения того или иного процесса в полимере. Для практических же целей диаграмма $H(\tau)$ значительно поможет разработчикам новых материалов, обеспечив более достоверную оценку работоспособности проектируемых изделий.

Заключение

Рассмотренный вариант расчета спектральной функции релаксации полимеров в широком диапазоне деформаций растяжения микрообразцов, вплоть до предразрывных состояний, можно использовать в следующих целях и случаях:

для создания новых расчетных моделей и уточнения существующих алгоритмов расчетов НДС изделий из композиций с выраженными вязкоупругими свойствами; диаграммы $H(\tau)$ отчетливо выявляют области течения деформационных процессов с упругой и неупругой особен-

ностями деформации, а также — области активации вязко-упругих деформационных явлений;

при разработках структур и конструкций ячеистых материалов, например, для обоснования оптимальных габаритных размеров элементарных ячеек сотовой структуры;

при разработках новых технологий формования изделий из современных композиционных материалов;

при проведении оценочных работ по достижению необходимой долговечности изделий из современных полимерных материалов, в частности, на основе современных методов анализа полной изотермы долговечности с выявлением этапов термофлуктуационного и атермического отклика образцов на внешнее силовое воздействие.

Таким образом, предлагаемый подход к анализу функций спектров релаксации отслеживает многие этапы деформационного отклика образцов полимеров, вплоть до этапов деформирования, предшествующих разрушению. Создан вариант испытательной оснастки, позволяющей проводить испытания микрообразцов полимеров для учета масштабно-структурного фактора. Получены реальные временные диаграммы спектральных функций для полиэтилентерефталата, в данном случае выполняющего роль тестового материала. Рассмотренные методические возможности рекомендованы специалистам различных современных материаловедческих направлений [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Valdevit L., Godfrey W. S., Shaedler T. A., Jacobsen A. J., Carter W. B. Compressive strength of hollow microlattices: Experimental characterisation, modeling and optimization design / Journal of Materials Research. 2013. Vol. 28. N 17. P. 2461 – 1473. DOI: 10.1557/jmr.2013.160
2. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. — М.: Техносфера, 2022. — 648 с.

3. Эрtesян А. Р. Сравнительная характеристика физико-механических свойств базисных пластмасс (лабораторное исследование). Часть 2 / Международный научно-исследовательский журнал. 2021. Т. 104. № 2. С. 64 – 67. DOI: 10.23670/irj.2021.103.2.074
4. Горшков А. Г., Старовойтов Э. И., Яровая А. В. Механика слоистых вязкоупругопластических элементов конструкций. — М.: Физматлит, 2005. — 576 с.
5. Яковлев Н. О. Релаксационное поведение органического стекла на основе полиметилметакрилата / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 57 – 60.
6. Ирzhак В. И. Топологическая структура и релаксационные свойства полимеров / Успехи химии. 2005. Т. 74. № 10. С. 1025 – 1042. DOI: 10.1070/RC2005v074n10ABEH001168
7. Иванов Е. А., Иконникова А. А., Клешина И. А. и др. Применение конструкций сотовых панелей в космических аппаратах / Инженерный журнал: наука и инновации. 2022. Т. 125. № 5. DOI: 10.18698/2308-6033-2022-5-2177
8. Uflyand I. E., Irzhak T. F., Irzhak V. I. Formation of fiber composites with an epoxy matrix: state-of-the-art and future development / Materials and Manufacturing Processes. 2022. Vol. 7. N 37. P 723 – 747. DOI: 10.1080/10426914.2021.2016820
9. Карташев Э. М., Цой Б., Шевелев В. В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. — М.: Химия, 2002. — 736 с.
10. Канаева Н. С., Низин Д. Р., Низина Т. А. Релаксационные свойства полимерных материалов на основе эпоксидных связующих / Эксперт: теория и практика. 2022. Т. 18. № 3. С. 42 – 46. DOI: 10.51608/26867818_2022_3_42
11. Рымкевич П. П., Рымкевич О. В. Модуль упругости как функция процесса в наследственной механике / Известия АлтГУ. 2023. Т. 129. № 1. С. 49 – 54.
12. Орешко Е. И., Ерасов В. С., Гриневич Д. В., Шершак П. В. Обзор критериев прочности материалов / Труды ВИАМ. 2019. Т. 81. № 9. С. 108 – 124. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126
13. Кокшвили С. М., Талуж В. П., Янсон Ю. О. Вычисление релаксационных спектров по результатам динамических испытаний / Механика полимеров. Краткие сообщения. 1971. № 2. С. 349 – 353.
14. Куркин А. С., Кисилев А. С., Крашенников С. В., Богданов А. А. Моделирование диаграммы деформирования вязкоупругого материала на основе структурной модели / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 5. С. 60 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-60-69
15. Кокшвили С. М. Методы динамических испытаний жёстких полимерных материалов. Справочное пособие. — Рига: Знание, 1978. — 182 с.
16. Петров В. А., Башкарев В. И., Веттегрень В. И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. — СПб.: Политехника, 1993. — 475 с.
17. Рубан Д. В., Рыбин А. А., Червяков А. А., Турков В. Е., Ульянов С. А. Особенности механического поведения компонентов многослойных панелей с 3D-ячеистыми заполнителями / Механика композиционных материалов и конструкций. 2017. Т. 23. № 4. С. 550 – 566.
18. Терехин А. В. Разработка методов и совершенствование технических средств оценки работоспособности эластомерных клеевых соединений конструкций летательных аппаратов: Дисс. ... канд. техн. наук. — М., 2016.
19. Цой Б., Карташев Э. М., Шевелев В. В. Прочность и разрушение полимерных пленок и волокон. — М.: Химия, 1999. — 496 с.
20. Ирzhак В. И. Релаксационные свойства полимеров и модель физической сетки / Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 284 – 298.
- Experimental characterisation, modeling and optimization design / Journal of Materials Research. 2013. Vol. 28. N 17. P 2461 – 1473. DOI: 10.1557/jmr.2013.160
2. Gibson I., Rosen, D., Stucker B. Additive manufacturing Technologies. — Moscow: Tekhnosfera, 2022. — 648 p. [Russian translation].
3. Ertesyan A. R. A comparative analysis of physicochemical properties of denture base resins (a laboratory analysis). Part 2 / International research journal. 2021. Vol. 104. N 2. P 64 – 67 [in Russian]. DOI: 10.23670/irj.2021.103.2.074
4. Gorshkov A. G., Starovoitov E. I., Yarovaya A. V. The Mechanics of layered viscoelastic elements of structures. — Moscow: Fizmatlit, 2005. — 576 p. [in Russian].
5. Yakovlev N. O. Relaxation Behavior of Polymethylmethacrylate Based Organic Glass. Industrial laboratory / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2015. Vol. 81. N 5. P 57 – 60 [in Russian].
6. Irzhak V. I. Topological structure and relaxation properties of polymers / Usp. Khimii. 2005. Vol. 74. N 10. P 1025 – 1042 [in Russian]. DOI: 10.1070/RC2005v074n10ABEH001168
7. Ivanov E. A., Ikonnikova E. A., Kleshina A. A., et al. Application of honeycomb panel structures in spacecraft / Inzh. Zh. Nauka Innov. 2022. Vol. 125. N 5 [in Russian]. DOI: 10.18698/2308-6033-2022-5-2177
8. Uflyand I. E., Irzhak T. F., Irzhak V. I. Formation of fiber composites with an epoxy matrix: state-of-the-art and future development / Materials and Manufacturing Processes. 2022. Vol. 7. N 37. P 723 – 747. DOI: 10.1080/10426914.2021.2016820
9. Kartashev E. M., Tsoi B., Shevelev V. V. Structural and statistical kinetics of polymer destruction. — Moscow: Khimiya, 2002. — 736 p. [in Russian].
10. Kaneva N. S., Nizin D. R., Nizina D. R. Relaxation properties of polymer materials based on epoxy binders / Ekspert: Teor. Prakt. 2022. Vol. 18. N 3. DOI: 10.51608/26867818_2022_3_42 [in Russian].
11. Rumkevich P. P., Rumkevich O. V. Modulus of Elasticity as a Function of a Process in Hereditary Mechanics / Izv. AltGU. 2023. Vol. 129. N 1. P 49 – 54 [in Russian].
12. Oreshko E. I., Erasov V. I., Grinevich D. V., Shershak P. V. Review of criteria of durability of materials / Trudy VIAM. 2019. Vol. 81. N 9. P 108 – 124 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126
13. Kokoshvili S. M., Taluzh V. P., Yanson Yu. O. The Calculation of relaxation spectra from the results of dynamic tests. Brief communications / Mekh. Polimerov. 1971. N 2. P 349 – 353 [in Russian].
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. Kokoshvili S. M. Methods of dynamic tests of rigid polymeric materials. Reference book. — Riga: Znanie, 1978. — 182 p. [in Russian].
16. Petrov V. I., Bashkarev V. I., Vettegren V. I. Physical bases of forecasting of durability of construction materials. — St. Petersburg: Politekhnik, 1993. — 475 p. [in Russian].
17. Ruban D. V., Rybin A. A., Chervyakov A. A., et al. Peculiarities of the mechanical behaviour of the components of the composite panel with 3D-mesh placeholders / Mekh. Kompoz. Mater. Konstr. 2017. Vol. 23. N 4. P 550 – 566 [in Russian].
18. Terekhin A. V. Development of methods and improvement of technical means of assessing the performance of elastomeric adhesive compounds of aircraft structures. Candidate's Thesis. — Moscow, 2016 [in Russian].
19. Tsoi B., Kartashev M. E., Shevelev V. V. Strength and destruction of polymer films and fibers. — Moscow: Khimiya, 1999. — 496 p. [in Russian].
20. Irzhak V. I. Relaxation properties of polymers and the model of the physical grid / Usp. Khimii. 2000. Vol. 69. N 3. P 284 – 298 [in Russian]. DOI: 10.1070/RC2000v069n03ABEH000554

REFERENCES

1. Valdevit L., Godfrey W. S., Shaedler T. A., Jacobsen A. J., Carter W. B. Compressive strength of hollow microlattices:

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-60-68>

ВЫЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНОЙ ПАМЯТИ, СТАТИЧЕСКУЮ И ЦИКЛИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ТОНКОЛИСТОВОЙ ТРИП-СТАЛИ ВНС9-Ш

© **Анатолий Александрович Дубов**¹, **Александр Анатольевич Дубов**¹, **Алексей Васильевич Ямчук**¹, **Александр Александрович Собранин**¹, **Александр Кузьмич Слизов**², **Андрей Васильевич Арсенов**², **Дмитрий Викторович Просвирнин**³, **Артем Юрьевич Марченков**^{4*}

¹ ООО «Энергодиагностика», Россия, 143965, Московская область, г. Реутов, Юбилейный просп., д. 8.

² АО «НЦВ имени М. Л. Мила и Н. И. Камова», Россия, 140070, Московская область, п. Томилино, ул. Гаршина, д. 26/1.

³ ИМЕТ РАН им. А. А. Байкова, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 49.

⁴ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14;

*e-mail: art-marchenkov@yandex.ru

Статья поступила 4 сентября 2023 г. Поступила после доработки 20 октября 2023 г. Принята к публикации 31 октября 2023 г.

Выявление дефектов микроструктуры, являющихся источниками концентрации напряжений (КН) в процессе эксплуатации изделий машиностроения — важная научно-практическая задача, актуальная для производственных предприятий и эксплуатирующих организаций. Для ответственных деталей вертолетной техники, изготовленных из листовой трип-стали ВНС9-Ш (23Х15Н5АМЗ-Ш) и работающих в условиях циклических нагрузок, эта задача особенно актуальна и трудна из-за сложной микроструктуры этой стали и малой толщины лент и листов. В целях оценки влияния дефектов структуры на циклическую прочность изделий, изготавливаемых из тонколистовой стали ВНС9-Ш, проведены испытания предварительно подготовленных образцов. Их сортировали на основе результатов контроля методом магнитной памяти металла (МПМ) и металлографических исследований. Метод МПМ — структурно-чувствительный метод исследования, позволяющий получать информацию о наличии дефектов структуры, возникающих в процессе изготовления изделий. В результате контроля методом МПМ на поверхности листов, вырезанных из новых лент пяти разных партий, выявлены магнитные аномалии в виде резкого локального изменения собственного магнитного поля рассеяния (СМПП) (H) и его градиента $|\Delta H|$ по длине контролируемого участка Δx . Выполнена условная классификация выявленных аномалий по величине градиента магнитного поля. В зонах магнитных аномалий и вне их из листов вырезали образцы двух типов: 1 — для статистических и циклических испытаний; 2 — для металлографических исследований. Геометрические параметры и значения градиента поля магнитных аномалий на образцах типа 1 и типа 2 были одинаковыми. Металлографическими исследованиями в зонах максимальных значений градиента магнитного поля на образцах типа 2 выявлены дефекты в виде полосы на границе разных структур, являющейся структурным концентратором напряжений (СКН), — источником неоднородности и изменения магнитных свойств. Затем были отобраны образцы типа 1 с аналогичными магнитными аномалиями, а также без магнитных аномалий для статических и циклических испытаний. Проведены сравнительные испытания образцов с указанными СКН и образцов без СКН на статическую и циклическую прочность. Показано, что наличие в образцах зон СКН практически не влияет на статическую прочность, однако уменьшает число циклов до разрушения при циклических испытаниях на один-два порядка по сравнению с образцами без СКН. На основе циклических испытаний образцов на растяжение установлено предельное значение градиента магнитного поля, соответствующее допустимому уровню концентрации напряжений на дефектах структуры. Это значение рекомендовано для применения в качестве браковочного критерия при контроле новой ленты методом МПМ.

Ключевые слова: магнитная память металла; механические свойства; микроструктура; напряжение; структурный концентратор напряжений; зона концентрации напряжений.

IDENTIFICATION OF STRUCTURAL DEFECTS AND THEIR IMPACT ON THE MAGNETIC MEMORY, STATIC AND CYCLIC STRENGTH OF VNS9-SH THIN SHEET TRIP-STEEL

© **Anatoly A. Dubov**¹, **Alexander A. Dubov**¹, **Alexey V. Yamchuk**¹,
Alexander A. Sobranin¹, **Alexander K. Slizov**², **Andrey V. Arsenov**²,
Dmitry V. Prosvirnin³, **Artem Yu. Marchenkov**^{4*}

¹ Energodiagnostika Co. Ltd., 8, Yubileiny prosp., Reutov, Moscow oblast', 143965, Russia.

² JSC "M. L. Mil and N. I. Kamov National Center for Helicopter Engineering", 26/1, Garshina ul., Tomilino, Moscow oblast', 140070, Russia

³ A. A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (IMET RAS), 49, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia.

⁴ National research university "Moscow Power Engineering Institute", 14, Krasnokazarmennaya ul., Moscow, 111250, Russia; *e-mail: art-marchenkov@yandex.ru

Received September 4, 2023. Revised October 20, 2023. Accepted October 31, 2023.

Identification of microstructure defects, which are stress concentrators (SC) during the operation of mechanical engineering products, is an important scientific and practical task relevant for manufacturing enterprises. This problem becomes especially urgent and difficult for critical helicopter parts made of sheet TRIP steel VNS9-Sh (23Kh15N5AM3-Sh) and operating under cyclic loads due to the complex microstructure of the steel and small thickness of strips and sheets. To assess the impact of structural defects on the cyclic strength of products made of the steel under study, the specimens were preliminary sorted proceeding from the results of their testing using the method of metal magnetic memory (MMM) and metallographic studies. The MMM method is a structure-sensitive procedure which provides information about the presence of structural defects that arise during the manufacture. Magnetic anomalies in the form of sharp local changes in the intrinsic stray magnetic field (SSMF) (H) and its gradient $|\Delta H|$ along the length of the controlled section Δx , were identified on the surface of sheets cut from five different batches. A conventional classification of the identified anomalies was made according to the magnitude of the magnetic field gradient. The specimens of two types were cut in zones of magnetic anomalies and outside them: type 1 — for cyclic tests and type 2 — for metallographic studies. The geometric parameters and field gradient values of magnetic anomalies on specimens of type 1 and type 2 were the same. Metallographic studies in zones of maximum magnetic field gradient on type 2 specimens revealed defects in the form of a strip at the boundary of different structures, which is a structural stress concentrator (SSC) and a source of the inhomogeneity and changes in the magnetic properties. Type 1 specimens with similar magnetic anomalies and Type 1 specimens cut from sheets outside zones of magnetic anomalies were then selected for cyclic testing. Comparative tests for cyclic strength of the specimens with and without specified SSC were carried out. It is shown that the presence of SSC zones in the specimens reduces the number of cycles to failure during cyclic tests by 1–2 orders of magnitude compared to the specimens free of SSC. Based on cyclic tensile tests of specimens, a limiting value of the magnetic field gradient was determined that corresponds to the acceptable level of stress concentration on structural defects. This value is recommended for use as a rejection criterion when examining a new tape by the MMM method.

Keywords: magnetic memory of metal; mechanical properties; microstructure; stress; structural stress concentrator; stress concentration zone.

Введение

Лента из высокопрочной стали 23X15N5AM3-III (ВНС9-III) толщиной 0,3–0,8 мм применяется для изготовления особо ответственных деталей вертолетной техники, работающих в условиях циклических нагрузок. Структура стали содержит две основные фазы [1–3]: метастабильный аустенит и мартенсит деформации, образованный из аустенита при холодной прокатке материала. Кроме того, в структуре содержится мартенсит охлаждения, образованный на этапе отливки сляба. Считается, что количество мартенсита охлаждения определяет потенциальные технологические свойства материала при холодной прокатке и последующей эксплуатации [4, 5].

В поставляемой ленте присутствуют поверхностные дефекты (каверны), выявляемые при визуальном контроле, и дефекты структуры (карбиды, повышенное содержание мартенсита и пр.), которые могут быть обнаружены при микроскопическом исследовании. Указанные дефекты структуры не определяются традиционными методами неразрушающего контроля (НК), а следовательно, не отмечены в технических условиях на материал как «недопустимые дефекты», хотя могут являться концентраторами напряжений. Наличие таких дефектов структуры, особенно в лентах толщиной менее 1 мм, значительно снижает прочность деталей в эксплуатации и их ресурс.

Очевидно, что для снижения риска изготовления изделий из дефектного металла необходимо

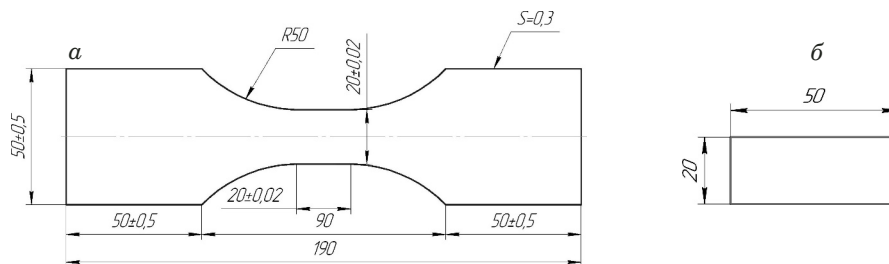


Рис. 1. Форма и размеры образцов для исследований типа 1 (а) и типа 2 (б)

Fig. 1. Shape and dimensions of the test specimens of type 1 (a) and type 2 (b)

своевременно и надежно выявлять такие дефекты в готовой ленте из трип-стали. Для этого используют различные методы неразрушающей электромагнитной структуроскопии (см., например, [6 – 8]). Авторы данной работы предлагают использовать метод магнитной памяти металла (МПМ), который позволяет выявлять дефекты и развивающиеся повреждения в ферромагнитных сталях. Согласно ГОСТ Р 56663–2015 контроль качества изделий осуществляется путем измерения собственного магнитного поля рассеяния (СМПР) на их поверхности, которое отображает термоостаточную намагниченность, сложившуюся естественным образом в процессе изготовления изделий. Регистрация на изделиях аномалий в распределении СМПР дает возможность выявлять дефекты структуры, вызывающие концентрацию напряжений в материале. Опыт применения метода МПМ при решении подобных задач для некоторых материалов представлен в работах [9 – 15].

Цель работы — выявление дефектов структуры в тонколистовой трип-стали ВНС9-III методом МПМ, оценка влияния этих дефектов на статическую и циклическую прочность металла ленты и установление браковочных критериев при контроле новой ленты и отдельных листов методом МПМ.

Материалы

Исследовали листы из трип-стали ВНС9-III размером от 450 × 450 до 850 × 850 мм из пяти разных партий, вырезанные из холоднокатаной ленты толщиной 0,3 мм, изготовленной ОАО «Мечел» по ТУ 14-1-4126-2020. Химический состав стали, % масс.: 0,20 – 0,25 С; 14,5 – 16,0 Cr; 4,8 – 5,8 Ni; 2,7 – 3,2 Mo; ≤1,0 Mn; ≤0,6 Si; 0,03 – 0,07 N; ≤0,01 S; ≤0,015 P; Fe — основа. Сталь в исходном состоянии содержала примерно равное количество аустенита и мартенсита (объемное содержание аустенита — 46 – 51 %) [1].

Методы исследования

Контроль листов методом МПМ выполняли с использованием магнитометрического прибора ИКН-5М-32 и двенадцатиканального сканирующего устройства (СУ), которое вручную перемещали по поверхности листа. Ширина охвата поверхности листа за один проход СУ составляла 90 мм. Магнитное поле по каждому каналу измеряли с дискретностью записи 1 мм. Исходя из конструктивных особенностей СУ, расстояние между соседними каналами измерений в каждом проходе составляло 5 мм.

Из мест выявленных магнитных аномалий вырезали образцы типа 1 и типа 2 для проведения исследований (рис. 1). Направление вырезки образцов из листов совпадало с направлением прокатки. Образцы типа 1 применяли для проведения механических испытаний статическим циклическим нагружением, образцы типа 2 — для исследования микроструктуры.

В методе МПМ количественным магнитным параметром [16] является градиент СМПР (H) по длине контролируемого участка Δx — $|\Delta H|/\Delta x$. В дальнейшем для сокращения примем обозначение градиента $|\Delta H|/\Delta x$ в виде коэффициента K . Для исследований, помимо образцов с выявленными магнитными аномалиями, вырезали образцы из мест без аномалий, с минимальными значениями градиента СМПР.

Металлографические исследования макро- и микроструктуры металла проводили на образцах типа 2 после их контроля методом МПМ. Прежде на каждом образце типа 2 выполняли два шлифа: в зоне максимального градиента поля K и вне его. На образцах после механической очистки и шлифовки удаляли слой металла толщиной до 10 мкм, затем электролитическим способом — слой металла от 6 до 10 мкм в целях устранения механической поврежденности структуры (царапин, нагартовки и т.д.) с помощью металлографического катодного устройства. При этом обеспечивали непрерывный процесс электролитической полировки и травления. Электролит представляет собой смесь концентрированных

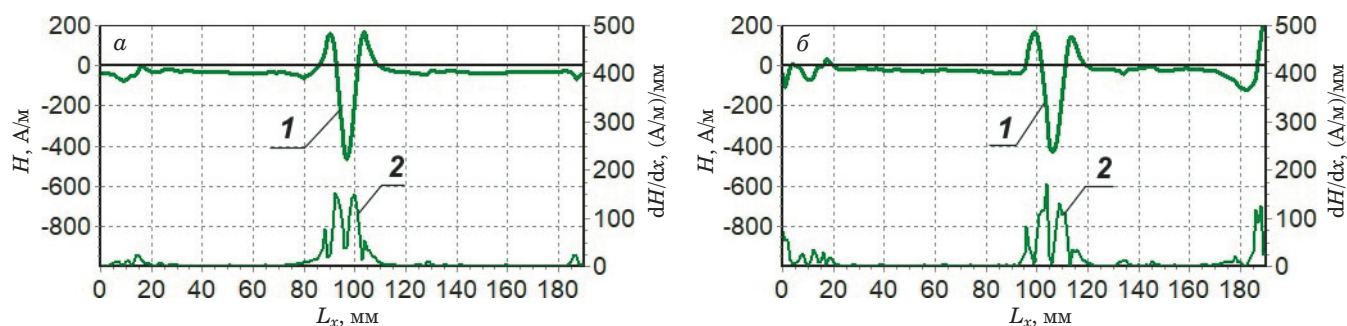


Рис. 2. Типичная аномалия СМПП (H), зафиксированная на одном из образцов типа 1 до (а) и после (б) вырезки: 1 — напряженность магнитного поля H ; 2 — градиент поля dH/dx

Fig. 2. Typical SSMF (H) anomaly recorded on one of type 1 specimens before cutting (a) and after cutting (b): 1 — intensity of the magnetic field H ; 2 — field gradient dH/dx

кислот — ледяной уксусной CH_3COOH (основа) и хлорной HClO_4 (в соотношении 2:1 по объему).

Исследование макроструктуры выполняли с помощью лупы с увеличением 2, ..., 30. Микроструктуру фрагментов трип-стали ВНС9-III исследовали на микрошлифах, сделанных из целых (исходных) образцов, закрепленных на стенде. Травление шлифов осуществляли электролитическим методом; электролит — 10 %-ный водный раствор щавелевой кислоты. В работе использовали оптические микроскопы Zeiss Observer Z1m, Olympus-PME и ЛОМО «Метам ЛВ-34». Исследования проводили по методу светлого поля при увеличениях 50, ..., 600.

Микроструктуру определяли на 34 образцах типа 2, вырезанных в зонах магнитных аномалий с высокими значениями градиента поля K , и на 11 образцах типа 2, вырезанных из листов вне зон магнитных аномалий.

Статические испытания растяжением проводили на испытательной машине Instron-8801 при комнатной температуре со скоростью деформирования 5 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11701–84. Всего испытано 29 образцов, из которых 17 вырезаны в зонах магнитных аномалий и 12 — вне зон магнитных аномалий.

Испытания циклическим нагружением выполняли на испытательной машине INSTRON-8801 согласно ГОСТ 25.502–79. Кромки рабочей поверхности образца (на длине 20 мм) были округлены и заполированы до шероховатости Ra0,8. Образцы испытывали при температуре 20 °C в условиях циклического растяжения с постоянным минимальным напряжением цикла $\sigma_{\min} = 100$ МПа и частотой 30 Гц в два этапа.

На первом этапе для построения кривой усталости и определения предела выносливости (σ_R) проводили испытания образцов типа 1, вырезанных из зон вне магнитных аномалий. Минимальное напряжение цикла $\sigma_{\min} = 100$ МПа, максимальное напряжение цикла σ_{\max} задавали в диапазоне от 950 до 1400 МПа. Испытание прово-

дили до разрушения образца или до достижения базового числа циклов нагружения $N = 10^7$. Диапазон максимальных напряжений цикла для определения σ_R принимали исходя из опыта ранних исследований [2]. Если половина образцов из числа испытанных не разрушалась на базе 10^7 циклов, то это максимальное напряжение цикла σ_{\max} принимали за предел выносливости σ_R .

На втором этапе после определения σ_R выполняли испытания образцов типа 1, вырезанных в зонах магнитных аномалий, с напряжениями цикла от $\sigma_{\min} = 100$ МПа до $\sigma_{\max} = \sigma_R$.

Такие испытания в два этапа проводили для каждой партии образцов. Согласно первому этапу из каждой партии испытано 16 – 18 образцов, а согласно второму — 9 – 12 образцов исходя из их наличия.

Обсуждение результатов

Результаты контроля методом МПМ. В процессе контроля в каждой партии листов выявлены аномалии в распределении СМПП. Площадь отдельных аномалий на поверхности листов колебалась от 10×20 до 20×40 мм. При этом количество аномалий СМПП на разных листах было различным, а их суммарная площадь составляла от 10 до 30 % всей площади листа. После вырезки образцов из листов их контроль методом МПМ выполняли повторно с двух сторон.

На рис. 2 представлена типичная аномалия СМПП, зафиксированная на одном из образцов до (а) и после (б) вырезки.

Условно все выявленные магнитные аномалии были разделены на три категории: I — со значением $K \geq 300$ (А/м)/мм (или $300 \cdot 10^3$ А/м²); II — со значением $K = 100 - 300$ (А/м)/мм; III — со значением $K = 50 - 100$ (А/м)/мм. Участки листов со значением $K \leq 50$ (А/м)/мм (или $50 \cdot 10^3$ А/м²) не считались аномальными. Следует отметить, что разница в значениях K между

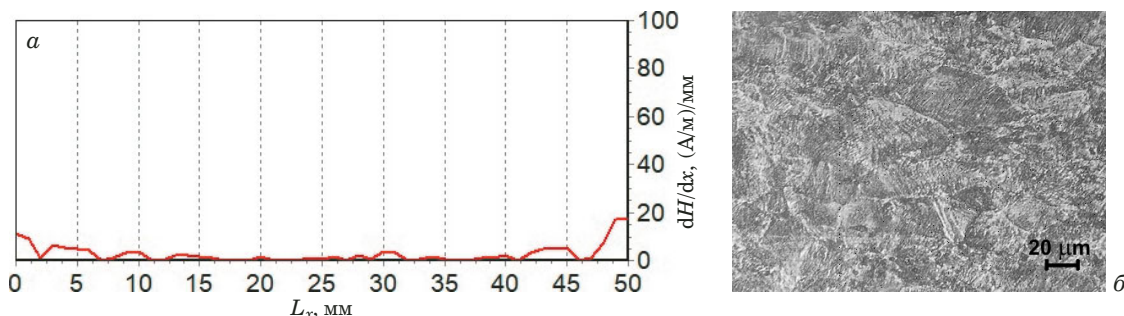


Рис. 3. Магнитограмма, зафиксированная на образце № 4-4-0 без магнитных аномалий (а), и результаты металлографических исследований этого образца (б)

Fig. 3. Comparison of the magnetogram recorded on specimen No. 4-4-0 without magnetic anomalies (a) and the results of metallographic studies of the same specimen (b)

аномалиями I, II и III категорий обусловлена в основном разными геометрическими параметрами зон магнитных аномалий по длине и ширине листа [16]. В табл. 1 приведено количество вырезанных образцов каждого типа с указанием значения K в соответствии с условной классификацией по категориям магнитных аномалий.

Из каждой партии были также вырезаны образцы без магнитных аномалий. Итого из пяти партий листов вырезан 131 образец типа 1 и 102 образца типа 2.

Отметим одинаковую классификацию магнитных аномалий по их геометрическим параметрам и значению градиента поля K на образцах типа 1 и типа 2. Поэтому результаты испытаний образцов типа 1 на статическую и циклическую прочность можно было сопоставлять с данными исследований микроструктуры на образцах типа 2. Однако определить ориентацию выявленных дефектов на образцах типа 2 по отношению к направлению растяжения при испытании образцов типа 1 не представлялось возможным.

Результаты металлографических исследований. На рис. 3 показаны магнитограмма, зафиксированная на образце № 4-4-0 без магнитных аномалий, и результаты металлографического исследования этого образца. Типичную аустенитно-мартенситную структуру (см. рис. 3, б),

как правило, фиксировали на большинстве исследованных образцов без магнитных аномалий на всех листах пяти партий. Структура равномерная, с мартенситом преимущественно речного (пакетного) типа. Местами наблюдаются незначительные тонкие аустенитные прослойки по границам зерен, а также выделения равномерной мелкой карбидной фазы, в том числе и по границе аустенитных зерен. Балл зерна — 6–8 по ГОСТ 5639–82.

На рис. 4 представлены результаты контроля образца № 3-2-1 методом МПМ в зоне магнитной аномалии категории I (а) и его металлографического исследования (б, в). После травления участка этого образца в зоне максимального градиента магнитного поля выявлен макродефект, представляющий собой изогнутую линию протяженностью 15 мм (см. рис. 4, б). Вблизи этой линии имеет место нарушение равновесного состояния структуры в виде ярко выраженной границы. Местами наблюдается резкий переход типичной аустенитно-мартенситной структуры в узкую (до ~20 мкм) прослойку (см. рис. 4, в).

Аналогичные ярко выраженные границы в структуре в виде изогнутых и протяженных линий (полос) на макро- и микроуровнях обнаружены практически на всех образцах с магнитными

Таблица 1. Условная классификация образцов типа 1 и типа 2 по значению градиента поля K

Table 1. Conventional classification of type 1 and type 2 specimens by the field gradient value K

№ партии	Тип 1			Тип 2		
	$K \leq 100$	$K = 100 - 300$	$K > 300$	$K \leq 100$	$K = 100 - 300$	$K > 300$
1	6	13	7	13	11	17
2	4	9	10	3	5	6
3	12	6	24	2	3	5
4	6	8	8	1	7	10
5	8	7	3	10	5	4
Итого	36	43	52	29	31	42

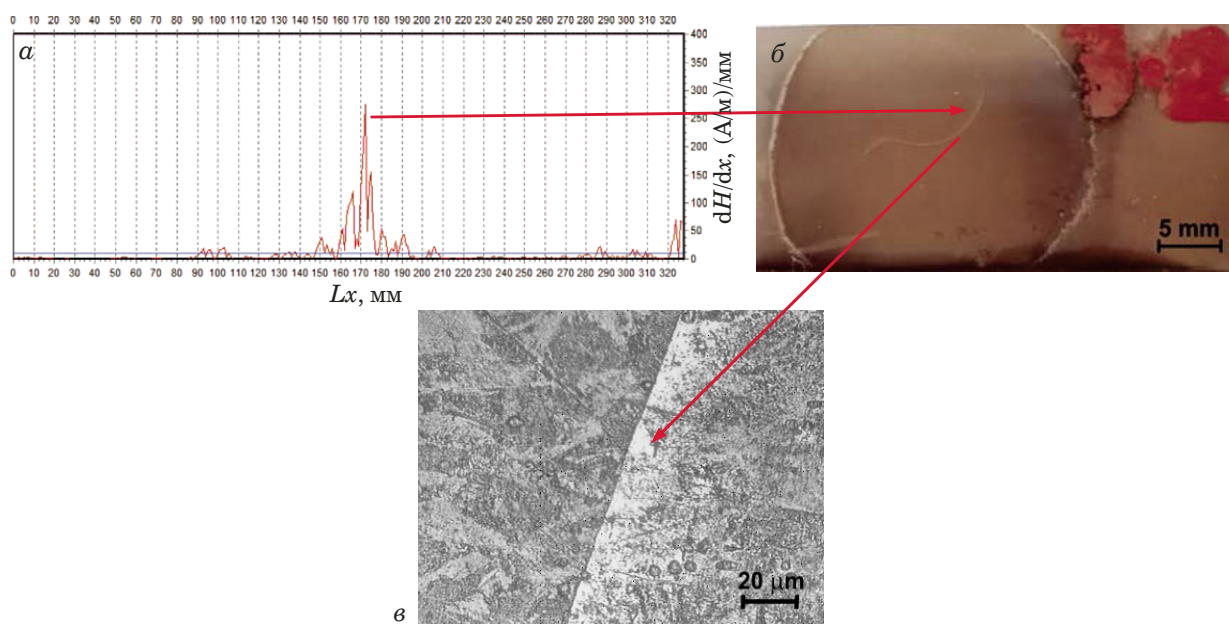


Рис. 4. Результаты контроля образца № 3-2-1 методом МПМ в зоне магнитной аномалии категории I (а) и его металлографического исследования (б, в)

Fig. 4. Results of testing specimen No. 3-2-1 by the MPM method in the zone of magnetic anomaly (category I) (a) and metallographic studies of the same specimen (b, c)

аномалиями категорий I и II, вырезанных из листов пяти партий лент.

В результате исследований образцов всех пяти партий новых листов из стали ВНС9-III выявлена устойчивая связь магнитных аномалий категорий I и II и в отдельных случаях категории III с дефектами структуры в виде полос на границе изменения структуры стали. Эти дефекты объемные и наиболее вероятно металлургического происхождения. Для определения природы выявленного дефекта в виде изогнутой линии на макроуровне и полосы на границе разных микроструктур необходимо выполнить дополнительные «сквозные» исследования, начиная со слитка и заканчивая готовой продукцией.

Следует отметить, что в процессе контроля методом МПМ листов, вырезанных из новой ленты, зафиксирован аномальный рост термоостающей намагниченности. Уровень напряженности магнитного поля в отдельных аномалиях категории I достигал ± 4000 А/м. При этом средний уровень измеряемого магнитного поля на поверхности листов вне магнитных аномалий находился в диапазоне ± 100 А/м. Механизм возникновения магнитных аномалий с высокими значениями СМПР при мартенситном превращении в процессе охлаждения слитка из трип-стали требует специального исследования.

Испытания статическим растяжением. По нормированным механическим характеристикам согласно ТУ 14-1-4126-2020 (пределу текучести σ_T , временному сопротивлению σ_B , относительному удлинению δ) отклонений не выявлено

как на образцах, вырезанных из зон с магнитными аномалиями, так и на образцах, вырезанных вне этих зон.

Значения временного сопротивления в зависимости от партии находились в диапазоне $\sigma_B = 1714 - 1956$ МПа, предела текучести — в диапазоне $\sigma_T = 1436 - 1700$ МПа, относительного удлинения после разрыва — в диапазоне $\delta = 28 - 44$ %. В отдельных случаях на образцах, вырезанных из зон с магнитными аномалиями, выявлено снижение условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ в сравнении с образцами, вырезанными вне этих зон. Для образцов партии 1 в зонах магнитных аномалий среднее значение $\sigma_{0,2} = 1003$ МПа, а вне магнитной аномалии — 1580 МПа. Для остальных партий это различие оказалось существенно меньше и не превышало 80 МПа.

Кроме того, обнаружены существенные различия механических свойств между партиями листов, особенно по условному пределу текучести $\sigma_{0,2}$ (до 36,5 %) и относительному удлинению δ (до 31,4 %).

Испытания циклическим нагружением. На рис. 5 представлены кривые усталости для образцов типа 1 всех пяти партий листов. При построении кривых усталости первоначальную нагрузку σ_{max} выбирали исходя из опыта исследования аналогичных образцов в диапазоне 1300 – 1400 МПа [19]. Затем для следующих трех образцов σ_{max} снижалась на 50 МПа. При приближении к предполагаемому перегибу кривой усталости σ_{max} для образцов уменьшалось до 20 – 30 МПа.

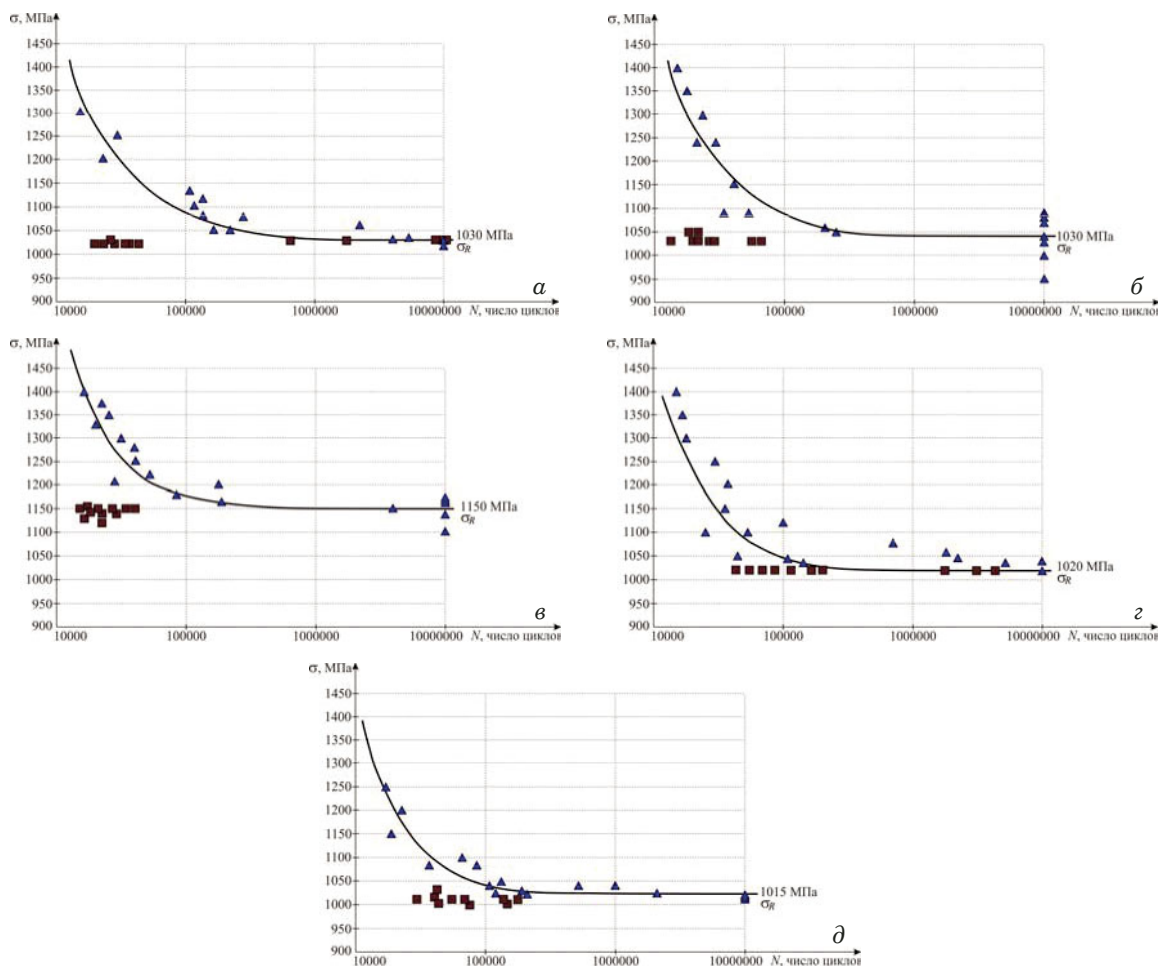


Рис. 5. Результаты испытаний образцов с магнитными аномалиями (■) и без аномалий (▲): *a* — партия 1; *b* — партия 2; *c* — партия 3; *d* — партия 4; *e* — партия 5

Fig. 5. The results of testing specimens with magnetic anomalies (■) and free of them (▲): *a* — batch N 1; *b* — batch N 2; *c* — batch N 3; *d* — batch N 4; *e* — batch N 5

Разные значения предела выносливости σ_R (см. рис. 5), полученные для образцов каждой партии без магнитных аномалий (▲), вероятно, связаны с различием их статических кратковременных характеристик механических свойств. Большинство образцов с магнитными аномалиями (■) всех партий разрушилось значительно раньше установленной базы испытания, которая составляет 10^7 циклов нагружения: 38 образцов при $N < 10^5$; 7 образцов $N < 10^6$; 4 образца — при $N > 10^6$.

Три образца с магнитными аномалиями из партии 1 (см. рис. 5, *a*) выдержали 10^7 циклов нагрузки без разрушения. Возможной причиной такого результата явилось расположение по всей длине рабочих частей данных образцов магнитных аномалий, которые соответствуют повышенному содержанию более прочной мартенситной фазы. При этом зона с максимальным значением градиента поля K была расположена в захватах образца. При отборе образцов для испытаний с магнитными аномалиями из других партий до-

пускалось расположение зон с максимальным значением градиента поля K в рабочей части образцов.

В результате усталостных испытаний на растяжение образцов типа 1, вырезанных из листов всех пяти партий, установлено следующее. При наличии магнитных аномалий категорий I и II в рабочей части в рабочей части образцов число циклов до разрушения значительно меньше, чем для образцов без аномалий, при максимальной нагрузке на уровне предела выносливости. При установленной базе 10^7 циклов в диапазоне от $\sigma_{\min} = 100$ МПа до уровня предела выносливости 47 образцов с магнитными аномалиями из 52 испытанных (~90 %) разрушились на один-два порядка циклов раньше.

Отметим, что усталостное разрушение образцов с магнитными аномалиями всех пяти партий происходило в рабочей части, преимущественно на границе резкого изменения структурного состояния металла. Зафиксированная разница в числе циклов до разрушения среди образцов с

магнитными аномалиями одинаковой категории, вероятно, связана с разной ориентацией дефектов по отношению к направлению циклической нагрузки растяжения. Указать ориентацию дефектов перед проведением испытания образцов типа 1 по направлению к циклической нагрузке растяжения не представлялось возможным, поскольку дефекты определяли на образцах типа 2. Практически невозможно использовать одни и те же образцы для определения дефектов структуры и их ориентации к направлению нагрузки, а затем — для их испытания. Поэтому проводили исследования на образцах типа 2 на наличие дефектов структуры в зонах магнитных аномалий, аналогичных (по геометрическим параметрам и градиентам магнитного поля) выявленным аномалиям на образцах типа 1.

Поскольку выявить тип дефекта и его ориентацию перед контролем магнитной аномалии не представляется возможным, были разработаны основы практической методики отбраковки листов по величине градиента магнитного поля. Из указанных в табл. 1 образцов с магнитными аномалиями категории III (36 шт.) следует выделить пять образцов типа 1 со значением градиента поля в диапазоне 80 – 100 (А/м)/мм. Результаты испытаний этих образцов на циклическую нагрузку приведены в табл. 2. На основе этих результатов испытаний и с учетом того, что на отдельных образцах типа 2 с аномалиями категории III выявлены аналогичные дефекты структуры (см. рис. 4), рекомендовано принять значение $K = 80$ (А/м)/мм в качестве предельно допустимого при контроле лент и пластин для торсионов. В дальнейшем значение K может быть уточнено на основе опыта практической диагностики.

Выводы

Показана эффективность применения метода магнитной памяти металла при выявлении дефектов структуры, вызывающих высокую локальную концентрацию напряжений в новой ленте из стали ВНС9-III. Зафиксирована аномально высокая термоостаточная намагниченность в зоне указанных дефектов.

В результате усталостных испытаний на растяжение образцов типа 1, вырезанных из листов всех пяти партий, установлено, что при наличии магнитных аномалий категорий I и II в рабочей части число циклов до разрушения значительно меньше, чем для образцов без магнитных аномалий при максимальной нагрузке на уровне предела выносливости. При установленной базе 10^7 циклов в диапазоне от $\sigma_{\min} = 100$ МПа до уровня предела выносливости 47 образцов с магнитными аномалиями из 52 испытанных (~90 %) разрушились на один-два порядка циклов раньше.

Таблица 2. Результаты испытаний отдельных образцов типа 1 с магнитными аномалиями категории III

Table 2. The results of testing specimens of type 1 with magnetic anomalies of category III

№ п/п	Номер образца	Значение K	σ_R , МПа	Количество циклов N
1	1-15-01	100	1030	10^7
2	1-16-05	100	1030	10^7
3	2-17-08	80	1030	10^7
4	2-17-14	90	1030	$3,5 \cdot 10^5$
5	4-4-13	100	1020	$7,2 \cdot 10^6$

В результате исследования микроструктуры и испытания на циклическую прочность образцов установлено, что в зонах магнитных аномалий с градиентом магнитного поля $K \geq 80$ (А/м)/мм металл имеет недопустимые дефекты структуры и пониженные ресурсные характеристики по отношению к установленному пределу выносливости для всех листов пяти партий.

На основе испытаний образцов с выявленными дефектами структуры определены количественные критерии брака в листах по значению градиента магнитного поля. Рекомендуются принять значение градиента поля $K = 80$ (А/м)/мм в качестве предельно допустимого при контроле лент и пластин для торсионов из стали ВНС9-III с использованием метода МПМ. В дальнейшем значение K может быть уточнено на основе опыта практической диагностики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев В. Ф., Слизов А. К., Просвирнин Д. В., Сироткин В. П., Ашмарин А. А. Влияние скорости деформирования растяжением на механические свойства и фазовый состав трип-стали ВНС 9-III / Деформация и разрушение материалов. 2014. № 10. С. 40 – 43.
2. Терентьев В. Ф., Слизов А. К., Просвирнин Д. В. Оценка оптимального количества мартенсита деформации для тонколистовой аустенитно-мартенситной трип-стали ответственного назначения / Деформация и разрушение материалов. 2017. № 3. С. 33 – 37.
3. Матюнин В. М., Терентьев В. Ф., Марченков А. Ю., Слизов А. К. Методика определения твердости и других механических свойств тонколистовой трип-стали индентированием / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 49 – 53.
4. Wadley H. N. G., Mehrabian R. Acoustic emission for materials processing: a review / Materials Science and Engineering. 1984. Vol. 65. N 2. P. 245 – 263. DOI: 10.1016/0025-5416(84)90086-7
5. Tilak J. V., Sudha J., Padmanabhan K. A., Frolova A. V., Stolyarov V. V. Influence of strain rate and strain at temperature on TRIP effect in a metastable austenitic stainless steel / Materials Science and Engineering A. 2020. Vol. 777. N 2. 139046. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139046

6. **Ефимов А. Г.** Электромагнитные и магнитные методы неразрушающего контроля для контроля накопления повреждений в конструкционных сталях и сплавах (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 8. С. 49 – 57. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-49-57
7. **Тютин М. Р., Ботвина Л. Р., Левин В. П., Ефимов А. Г., Кузелев Н. Р.** Исследование механических свойств конструкционных сталей акустическими и магнитными методами / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 44 – 48.
8. **Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Осипов К. О.** Исследование влияния структуры и элементного состава сплава на результаты магнитного контроля напряжённого состояния металла / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 7. С. 55 – 61. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-55-61
9. **Махутов Н. А., Дубов А. А., Денисов А. С.** Исследование статических и циклических деформаций с использованием метода магнитной памяти металла / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 3. С. 42 – 47.
10. **Dubov A. A., Ladanyi P., Marchenkov A. Y., Kolokolnikov S. M.** Experimental substantiation of diagnostic parameters used in metal magnetic memory method / *Insight*. 2022. Vol. 64. N 2. P. 79 – 83. DOI: 10.1784/insi.2022.64.2.79
11. **Ботвина Л. Р., Дубов А. А., Семашко Н. А., Привалов В. Ю., Цепелев А. Б.** О взаимосвязи магнитных, акустических и механических характеристик, оцененных в процессе растяжения стальных образцов / *Технология металлов*. 2017. № 9. С. 21 – 25.
12. **Dubov A. A., Dubov Al. A., Marchenkov A. Y., Kolokolnikov S. M.** Study of the structure and mechanical properties of engineering products made of austenitic-martensitic steel, using the metal magnetic memory technique / *Welding in the World*. 2020. Vol. 64. N 11. P. 1887 – 1895. DOI: 10.1007/s40194-020-00968-2
13. **Горицкий В. М., Дубов А. А., Демин Е. А.** Исследование структурной повреждаемости стальных образцов с использованием метода магнитной памяти металла / *Контроль. Диагностика*. 2000. № 7. С. 23 – 27.
14. **Терентьев В. Ф., Алексеева Л. Е., Кorableва С. А., Просвирнин Д. В., Панкова М. Н., Филиппов Г. А.** Статическая и усталостная прочность трип-стали системы С – Ni – Cr / *Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении*. 2012. № 1. С. 8 – 14.
15. **Терентьев В. Ф., Алексеева Л. Е., Кorableва С. А., Просвирнин Д. В., Панкова М. Н., Филиппов Г. А.** Циклическая выносливость высокопрочной коррозионно-стойкой тонколистовой трип-стали / *Деформация и разрушение материалов*. 2013. № 3. С. 22 – 27.
16. **Дубов А. А., Дубов Ал. А., Колокольников С. М.** Метод магнитной памяти металла и приборы контроля. — М.: Спектр, 2012. — 395 с.
17. **Плотников В. А., Пачин И. М., Грязнов А. С.** Акустическая эмиссия и релаксационные процессы при термоупругих мартенситных превращениях / *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2006. № 1. С. 41 – 48.
18. **Чащина В. Г., Кащенко М. П.** Экспериментальные основания динамической теории мартенситных превращений. — Екатеринбург: УрФУ, 2020. — 46 с.
19. **Алексеева Л. Е., Баев А. С., Буржанов А. А., Михеев С. В., Филиппов Г. А.** Механизм усталостного разрушения трип-стали при воздействии циклических нагрузок / *Деформация и разрушение материалов*. 2009. № 12. С. 25 – 26.
- bars material fatigue properties before and after operation / *Deform. Razrush. Mater*. 2013. N 5. P. 18 – 24 [in Russian].
3. **Matyunin V. M., Terentyev V. F., Marchenkov A. Yu., Slizov A. K.** Method of hardness and mechanical properties evaluation of thin-sheet TRIP steel by indentation / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2017. Vol. 83. N 7. P. 49 – 53 [in Russian].
4. **Wadley H. N. G., Mehrabian R.** Acoustic emission for materials processing: a review / *Materials Science and Engineering*. 1984. Vol. 65. N 2. P. 245 – 263. DOI: 10.1016/0025-5416(84)90086-7
5. **Tilak J. V., Sudha J., Padmanabhan K. A., Frolova A. V., Stolyarov V. V.** Influence of strain rate and strain at temperature on TRIP effect in a metastable austenitic stainless steel / *Materials Science and Engineering A*. 2020. Vol. 777. N 2. 139046. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139046
6. **Efimov A. G.** Electromagnetic and magnetic methods for non-destructive testing of damage control of structural steels and alloys (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2020. Vol. 86. N 8. P. 49 – 57 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-49-57
7. **Tyutin M. R., Botvina L. R., Levin V. P., Efimov A. G., Kuzelev N. R.** Investigation of structural steels mechanical properties by acoustic and magnetic methods / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2017. Vol. 83. N 7. P. 44 – 48 [in Russian].
8. **Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Osipov K. O.** Investigation of the impact of microstructure and chemical composition of alloys on the results of stress-strain state assessment by magnetic methods / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2018. Vol. 84. N 7. P. 55 – 61 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-55-61
9. **Makhutov N. A., Dubov A. A., Denisov A. S.** Study of static and cyclic strains using the metal magnetic memory method / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2008. N 3. P. 42 – 47 [in Russian].
10. **Dubov A. A., Ladanyi P., Marchenkov A. Y., Kolokolnikov S. M.** Experimental substantiation of diagnostic parameters used in metal magnetic memory method / *Insight*. 2022. Vol. 64. N 2. P. 79 – 83. DOI: 10.1784/insi.2022.64.2.79
11. **Botvina L. R., Dubov A. A., Semashko N. A., Privolov V. Yu., Tsepelev A. B.** On relationship of magnetic, acoustic and mechanical characteristics assessed during tensile testing of steel specimens / *Tekhnol. Met*. 2017. N 9. P. 21 – 25 [in Russian].
12. **Dubov A. A., Dubov Al. A., Marchenkov A. Y., Kolokolnikov S. M.** Study of the structure and mechanical properties of engineering products made of austenitic-martensitic steel, using the metal magnetic memory technique / *Welding in the World*. 2020. Vol. 64. N 11. P. 1887 – 1895. DOI: 10.1007/s40194-020-00968-2
13. **Goritsky V. M., Dubov A. A., Demin E. A.** Investigation of steel samples structural damaging using the metal magnetic memory method / *Kontrol' Daign*. 2000. N 7. P. 23 – 27 [in Russian].
14. **Terentiev V. F., Alekseeva L. E., Korableva S. A., Prosvirnin D. V., Pankova M. N., Filippov G. A.** Static and fatigue strength of C – Ni – Cr system trip steel / *Nov. Mater. Tekhnol. Metalurgii Mashinostr*. 2012. N 1. P. 8 – 14 [in Russian].
15. **Terentiev V. F., Alekseeva L. E., Korableva S. A., Prosvirnin D. V., Pankova M. N., Filippov G. A.** Cyclic endurance of high-strength corrosion-resistant sheet trip-steel / *Deform. Razrush. Mater*. 2013. N 3. P. 22 – 27 [in Russian].
16. **Dubov A. A., Dubov Al. A., Kolokolnikov S. M.** Metal magnetic memory method and inspection instruments. — Moscow: Spektr, 2012. — 395 p. [in Russian].
17. **Plotnikov V. A., Pachin I. M., Gryaznov A. S.** Acoustic emission and relaxation processes during thermoelastic martensitic transformations / *Fundamental problems of modern materials science*. 2006. N 1. P. 41 – 48 [in Russian].
18. **Chashchina V. G., Kashchenko M. P.** Experimental bases of the dynamic theory of martensitic transformations. — Yekaterinburg: Ural State University, 2020. — 46 p. [in Russian].
19. **Alekseeva L. E., Baev A. S., Burzhanov A. A., Mikheev S. V., Filippov G. A.** The mechanism of trip steel fatigue failure under the effect of cyclic loads / *Deform. Razrush. Mater*. 2009. N 12. P. 25 – 26 [in Russian].

REFERENCES

1. **Terentiev V. F., Slizov A. K., Prosvirnin D. V., Sirotnin V. P., Ashmarin A. A.** Effect of tensile strain rate on mechanical properties and phase composition of VNS 9-BB Trip Steel / *Deform. Razrush. Mater*. 2014. N 10. P. 40 – 43 [in Russian].
2. **Terentiev V. F., Slizov A. K., Prosvirnin D. V., Korableva S. A., Ashmarin A. A.** Study of helicopter rotor torsion

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-69-78>

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ НЕЧЕТКОСТИ (обобщающая статья)

© Александр Иванович Орлов

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5; e-mail: prof-orlov@mail.ru

*Статья поступила 21 июля 2023 г. Поступила после доработки 10 августа 2023 г.
Принята к публикации 31 августа 2023 г.*

Теория нечеткости — важная область современной теоретической и прикладной математики. Методология теории нечеткости — это учение об организации деятельности в области разработки и применения научных результатов этой теории. В работе рассмотрены некоторые методологические вопросы теории нечеткости, т.е. отдельные составляющие методологии в данной области. Теория нечеткости — наука о прагматических (размытых) числах и множествах. Древнегреческий философ Евбулид показал, что понятия «Куча» и «Лысый» нельзя описать с помощью натуральных чисел. Определять нечеткое множество с помощью функции принадлежности предложил Э. Борель. В 1965 г. Л. А. Заде дал основные определения алгебры нечетких множеств — ввел операции пересечения, произведения, объединения, суммы, отрицания нечетких множеств. Главное, он продемонстрировал возможности расширения («удвоения») математики. Другими словами, заменяя используемые в математике числа и множества на их нечеткие аналоги, получаем новые математические постановки. В статистике нечисловых данных развиты методы статистического анализа нечетких множеств. Часто используют конкретные виды функций принадлежности — интервальные и треугольные нечеткие числа. Теория нечетких множеств в определенном смысле сводится к теории случайных множеств. Мы мыслим нечетко и только поэтому понимаем друг друга. Парадокс теории нечеткости — нельзя последовательно реализовать тезис «все в мире нечетко». У обычных нечетких множеств аргумент и значения функции принадлежности являются четкими. Если их заменить на нечеткие аналоги, и так — до бесконечности. Системная нечеткая интервальная математика исходит из необходимости учета размытости исходных данных и предпосылок математической модели. Одним из вариантов ее практической реализации является автоматизированный системно-когнитивный анализ и интеллектуальная система «Эйдос».

Ключевые слова: математические методы исследования; теория нечетких множеств; методология; парадокс «Куча»; функция принадлежности; интервальная математика; треугольные нечеткие числа; случайные множества; парадокс теории нечеткости; системная нечеткая интервальная математика.

METHODOLOGICAL ISSUES OF THE FUZZY SET THEORY (generalizing article)

© Alexander I. Orlov

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

Received July 21, 2023. Revised August 10, 2023. Accepted August 31, 2023.

The theory of fuzziness is an important area of modern theoretical and applied mathematics. The methodology of the theory of fuzziness is a doctrine of organizing activities in the field of development and application of the scientific results of this theory. We discuss some methodological issues of the theory of fuzziness, i.e., individual components of the methodology in the area under consideration. The theory of fuzziness is a science of pragmatic (fuzzy) numbers and sets. The ancient Greek philosopher Eubulides showed that the concepts “Heap” and “Bald” cannot be described using natural numbers. E. Borel proposed to define a fuzzy set using a membership function. A fundamentally important step was taken by L. A. Zadeh in 1965. He gave the basic definitions of the algebra of fuzzy sets and introduced the operations of intersection, product, union, sum, negation of fuzzy sets. The main thing he did was demonstration of the possibil-

ities of expanding (“doubling”) mathematics: by replacing the numbers and sets used in mathematics with their fuzzy counterparts, we obtain new mathematical formulations. In the statistics of non-numerical data, methods of statistical analysis of fuzzy sets have been developed. Interval and triangular fuzzy numbers are often used specific types of membership functions. The theory of fuzzy sets in a certain sense is reduced to the theory of random sets. We think fuzzy and that is the only reason we understand each other. The paradox of the fuzzy theory is that it is impossible to consistently implement the thesis “Everything in the world is fuzzy.” For ordinary fuzzy sets, the argument and values of the membership function are crisp. If they are replaced by fuzzy analogues, then their description will require their own clear arguments and membership functions, and so on ad infinitum. System fuzzy interval mathematics proceeds from the need to take into account the fuzziness of the initial data and the prerequisites of the mathematical model. One of the options for its practical implementation is an automated system-cognitive analysis and the intellectual system “Eidos.”

Keywords: mathematical research methods; theory of fuzzy sets; methodology; “Heap” paradox; membership function; interval mathematics; triangular fuzzy numbers; random sets; fuzzy theory paradox; system fuzzy interval mathematics.

Введение

Теория нечеткости — область современной теоретической и прикладной математики. Ряд математических методов исследования, рассмотренных в нашем журнале, основан на ее применении [1 – 6].

Обсуждения заслуживают не только отдельные модели, методы, алгоритмы, но и вся теория нечеткости, включая ее становление и развитие. Это обусловлено, в частности, тем, что распространены неадекватные представления об этой области математики. Мы включаем теорию нечеткости в системную нечеткую интервальную математику [5]. Нечеткие множества — объекты нечисловой природы, которые изучает статистика объектов нечисловой природы (статистики нечисловых данных, нечисловой статистики). Развитие и содержание этой научной области неоднократно обсуждалось в нашем журнале.

Методология — учение об организации деятельности [7, с. 20], следовательно, методология теории нечеткости — это учение об организации деятельности в области разработки и применения научных результатов этой теории. В данной работе рассмотрены некоторые методологические вопросы теории нечеткости, т.е. отдельные составляющие методологии в рассматриваемой области. Основные понятия теории нечетких множеств предполагаются известными. Они приведены во многих публикациях, в том числе в учебниках автора по прикладной статистике, теории принятия решений, эконометрике, организационно-экономическому моделированию, в монографиях по системной нечеткой интервальной математике. Однако рассматриваемые ниже методологические вопросы ранее подробно не обсуждались.

Теория нечеткости — наука о прагматических числах и множествах

Кратко говоря, классическая математика — это наука о числах и фигурах (множествах) [8].

Однако свойства используемых в практической жизни чисел (их называют прагматическими) довольно часто отличаются от свойств математических чисел. Например, прагматические числа имеют лишь несколько значащих цифр, их число конечно, в то время как множество действительных чисел имеет мощность континуума. Из этого не следует, что необходимо отказаться от интеллектуальных инструментов, разработанных математиками за тысячелетия. Целесообразно полагать, что прагматические числа — это математические числа с погрешностями. Границы множеств, используемых на практике, также являются размытыми. Именно такой подход развивается в системной нечеткой интервальной математике (см. [5] и ссылки на монографии в списке Литературы этой публикации). В частности, из сказанного ясно необходимость изучения устойчивости выводов, полученных в математических моделях, по отношению к допустимым отклонениям исходных данных и предпосылок моделей.

Теория нечеткости дает возможность разработать математические инструменты для работы с прагматическими числами и множествами. Часто за отправную точку берут работу Л. А. Заде [9], в которой появился термин *fuzzy set*. В отечественной традиции *set* переводится как множество, а вот для *fuzzy* имеется спектр терминов — нечеткий, размытый, расплывчатый, туманный, пушистый. Будем переводить *fuzzy set* как «нечеткое множество», а соответствующую область математики называть «теорией нечетких множеств» или «теорией нечеткости».

Основоположник теории нечеткости Л. А. Заде (1921 – 2017 гг.) рассматривал теорию нечетких множеств прежде всего как аппарат анализа и моделирования гуманистических систем, т.е. систем, в которых участвует человек. Его подход опирается на предпосылку о том, что «элементами мышления человека являются не числа, а элементы некоторых нечетких множеств или классов объектов, для которых переход от «при-

надлежности» к «непринадлежности» не скачкообразен, а непрерывен» [10]. Теория нечеткости оказалась полезной также для анализа и моделирования технических систем [1 – 3], для оценки риска [6], в экономике [4] и менеджменте [11], т.е. практически во всех областях науки и практики. Этой теории посвящены десятки тысяч исследований, многочисленные журналы. В нашей стране издается журнал «Нечеткие системы и мягкие вычисления».

О развитии теории нечеткости

Первая монография отечественного автора по теории нечеткости — книга [12], выпущенная в 1980 г. В ней подведены итоги работ 1970-х годов, в частности, установлено, что истоки теории нечеткости относятся ко временам Древней Греции.

Философ Евбулид (IV век до н.э.) обсуждал два парадокса (апории, софизма) — «Куча» и «Лысый». Первый из них: *«Одно зерно — не куча. Если к зерну прибавлять по зернышку, с какого момента появится куча?»*. Второй: *«Потеряв один волос, еще не становишься лысым; потеряв второй волос — тоже; когда же начинается лысина?»* [13]. Эти парадоксы близки к известным апоориям Зенона Элейского. Их анализ проводили многие философы, в том числе Гегель [14]. Эти парадоксы показывают, что понятия «Куча» и «Лысый» нельзя описать с помощью натуральных чисел. Нельзя указать такое натуральное число N , что совокупность n зерен при $n < N$ не является кучей, а при $n \geq N$ уже признается кучей. Очевидно, граница между «Кучей» и «Не кучей» является размытой. Другими словами, для описания лингвистической переменной «Куча», принимающей два значения — «Это куча» и «Это не куча», надо применять не теорию натуральных чисел, а более сложную математическую конструкцию. В настоящее время такой конструкцией является теория нечетких множеств. В работах 1970-х годов мы использовали парадокс «Куча» как одно из обоснований необходимости развития и использования теории нечетких множеств (подробности и ссылки см. в [12]). Позже те же аргументы приводили и другие авторы (см., например, монографию [15]).

Описывать нечеткое множество с помощью функции принадлежности предложил французский математик Э. Борель (1871 – 1956 гг.), который вместе с Р. Бэром и А. Лебегом был одним из основоположников теории меры и ее приложений в теории вероятностей. В монографии «Вероятность и достоверность» [16], выпущенной на французском языке в 1956 г., т.е. за девять лет до появления основополагающей работы Л. А. Заде [9], Борель предложил описывать понятие

«Куча» с помощью функции $f(n)$ (от натурального аргумента n), определенной как доля лиц, называющих совокупность из n зерен «Кучей», среди всех говорящих на французском языке (в русском переводе — на русском). Таким образом, Э. Борель не только ввел новый математический инструмент для описания лингвистической переменной, но и указал метод оценки функции принадлежности по экспериментальным данным (по результатам опроса) [12]. Методика применения этого метода оценки раскрыта в наших учебниках. Например, в маркетинге при изучении рынка используют понятие «богатый». Для описания этой лингвистической переменной, как и лингвистической переменной «Куча», целесообразно использовать функцию принадлежности, оценку которой можно получить, задавая респондентам серию вопросов типа «Считаете ли Вы, что человек, имеющий ежемесячный доход N рублей, является богатым?». Аналогичным образом можно описать различные лингвистические переменные, значениями которых являются слова естественного языка, например, «малый – средний – большой». Использование лингвистических переменных и соответствующих функций принадлежности для оценки рисков рассмотрено в [6].

Принципиально важный шаг в развитии теории нечеткости сделан Л. А. Заде в 1965 г. [9]. Он дал основные определения алгебры нечетких множеств — ввел операции пересечения, произведения, объединения, суммы, отрицания нечетких множеств. Сразу возникли математические задачи — дана формула алгебры (обычных) множеств (например, один из законов де Моргана), верна ли она в теории нечеткости? Важно, что аналогами операции пересечения в алгебре (обычных) множеств в теории нечеткости являются две операции — пересечения и произведения. В зависимости от того, какой из этих аналогов используется, формула алгебры множеств в теории нечеткости может оказаться как верной, так и неверной.

Главное, Л. А. Заде продемонстрировал важные для теории и практики возможности расширения математики. Так, заменяя используемые в математике числа и множества на их нечеткие аналоги, получаем новые математические постановки (выше этот подход рассмотрен для алгебры множеств). Новые постановки можно изучать теоретически, а можно применять при решении разнообразных практических задач. Для реализации этой научной программы развернулось движение исследователей нечеткости, признанным вождем которого стал Л. А. Заде. Он сам активно проводил большую научно-организационную работу, выступая на конференциях, привлекая и стимулируя новых исследователей проблем нечеткости. Как уже отмечалось, за прошед-

шие с 1965 г. десятилетия теория нечеткости стала развитой областью теоретической и прикладной математики.

Одним из разделов математики является математическая логика, посвященная формализации и математическому изучению положений логики — науки о формах и законах мысли. Как известно, Аристотель (384 – 322 гг. до н.э.) является подлинным создателем логики как науки. Началом математической логики считают работы Джорджа Буля (1815 – 1864 гг.). Его именем назван раздел математической логики — булева алгебра (алгебра логики). В ней рассмотрены правила установления истинности или ложности сложных высказываний на основе истинности или ложности простых высказываний, на основе которых строятся сложные. Булева алгебра соответствует алгебре множеств. Например, множество истинности высказывания « A и B » является пересечением множеств истинности высказываний A и B , а множество истинности высказывания « A или B » является объединением множеств истинности высказываний A и B .

В классической логике высказывание является либо истинным, либо ложным, т.е. его истинность принимает только два значения. Однако вполне естественно внести в рассмотрение теорию, в которой истинность высказывания принимает несколько значений (например, наверняка верно – скорее всего – возможно – маловероятно – наверняка ложно). Значений истинности может быть и бесконечно много. Таким образом, переходим к нечеткой логике, которая изучалась с 1920-х годов как бесконечнозначная логика, в частности, Я. Лукасевичем (1878 – 1956 гг.) и А. Тарским (1901 – 1983 гг.). Парадоксы Евбулида используются как одно из обоснований необходимости рассмотрения нечеткой логики.

Вполне естественно, что основоположник современной теории нечеткости Л. А. Заде в 1973 году обратился и к теории нечеткой логики. Это привело к неожиданным результатам — некоторые его последователи стали называть нечеткой логикой ВСЮ теорию нечеткости. Это явно нелепо, поскольку логика — это нормативная наука о законах, формах и приемах интеллектуальной деятельности. Она относится к мышлению человека, в то время как теория нечеткости может быть использована в любой области науки и отрасли народного хозяйства. Однако использование термина «нечеткая логика» (вместо «теория нечеткости» или «теория нечетких множеств») широко распространено, особенно среди тех авторов, которые недостаточно знакомы с историей теории нечеткости.

Статистический анализ нечетких данных

В системной нечеткой интервальной математике и центральной области статистики нечисловых данных — статистике в пространствах произвольной природы развиты методы анализа нечетких данных.

О том, как оценивать функцию принадлежности по выборочным данным, рассказано выше. С аналогичных постановок в теории толерантностей (рефлексивных симметричных бинарных отношений) начались наши работы по теории нечеткости (1975 г.). Оценивание нечеткой толерантности проводили на основе анализа выборки, элементами которой являлись независимые одинаково распределенные случайные толерантности, распределенные в соответствии с оцениваемой нечеткой толерантностью.

Статистика нечетких данных использует расстояния (метрики) в пространствах нечетких множеств. Поскольку нечеткие множества — частный вид объектов нечисловой природы, то при обработке выборки, элементами которой являются нечеткие множества, могут быть использованы различные методы анализа статистических данных произвольной природы — расчет средних, непараметрических оценок плотности, восстановление зависимостей (регрессионный анализ), построение диагностических правил и т.д.

Часто используют функции принадлежности конкретного вида. Приведем примеры. Простейшая функция принадлежности принимает значение 1 на некотором интервале и значение 0 — вне его. Нечеткое число описывается интервалом. Приходим к интервальной математике, в которой вместо чисел используются интервалы. Эту область математики называют также интервальным анализом, интервальной арифметикой или интервальными вычислениями. Начало развития интервальной математики, как и теории нечеткости, относится ко временам Древней Греции. Еще Архимед в III веке до н.э. рассчитал нижнюю и верхнюю границы для числа «пи». Во второй половине XX века потребности компьютерных вычислений вызвали бурное развитие интервального анализа практически одновременно и независимо в Советском Союзе, США, Японии и Польше. Статистика нечетких данных включает в себя статистику интервальных данных. Она подробно изложена в наших учебниках по прикладной статистике и ее центральной части — нечисловой статистике, по теории принятия решений, в монографиях по системной нечеткой интервальной математике. Работы по статистике интервальных данных постоянно публикуются в нашем журнале (см., например, [17 – 25]).

В статистике интервальных данных значения функции принадлежности при изменении аргумента меняются скачком, с 0 до 1 и обратно — с 1 до 0. Однако, хотя числовые данные являются размытыми, требование Л. А. Заде «переход от «принадлежности» к «непринадлежности» не скачкообразен, а непрерывен» не выполнено. Поэтому для задания нечетких чисел естественно использовать непрерывные функции принадлежности. Среди различных видов нечетких чисел выделяются треугольные нечеткие числа. Они задаются тремя действительными числами: $a < b < c$. Функция принадлежности равна 0 при значении аргумента $x < a$, линейно возрастает от 0 до 1 при $a \leq x < b$, линейно убывает от 1 до 0 при $b \leq x < c$ и равна 0 при $c \leq x$. Для треугольных нечетких чисел основная часть графика функции принадлежности имеет треугольный вид, отсюда и название. Арифметические операции над треугольными нечеткими числами определены в [6]. Важно, что результаты сложения, вычитания, умножения, деления треугольных нечетких чисел всегда являются треугольными нечеткими числами, другими словами, остаются в трехпараметрическом множестве треугольных нечетких чисел. Это их свойство значительно облегчает вычисления по сравнению со схемами, использующими функции принадлежности произвольного вида. Примером является оценка риска с помощью аддитивно-мультипликативной модели [6].

Используют и другие функции принадлежности. Например, четырехпараметрическое семейство функций принадлежности, графики функций принадлежности которых имеют вид трапеции. Они задаются четырьмя действительными параметрами: $a < b < c < d$. Функция принадлежности равна 0 при значении аргумента $x < a$, линейно возрастает от 0 до 1 при $a \leq x < b$, равна 1 при $b \leq x < c$, линейно убывает от 1 до 0 при $c < x < d$ и равна 0 при $x > d$. Такая трапециевидная функция принадлежности имеет основные черты функции принадлежности общего вида, обычно используемой в прикладных задачах.

Теория нечеткости и теория вероятностей

С начала появления современной теории нечеткости в 1960-е годы началось обсуждение ее взаимоотношений с теорией вероятностей. Дело в том, что функция принадлежности нечеткого множества напоминает плотность распределения вероятностей. Отличие только в том, что сумма вероятностей по всем возможным значениям случайной величины (или интеграл, если множество возможных значений несчетно) всегда равна 1,

а сумма S значений функции принадлежности (в непрерывном случае — интеграл от функции принадлежности) может быть любым неотрицательным числом. Возникает искушение пронормировать функцию принадлежности, т.е. разделить все ее значения на S (при $S \neq 0$), чтобы свести ее к распределению вероятностей (или к плотности вероятности). Однако специалисты по нечеткости справедливо возражают против такого «примитивного» сведения, поскольку оно проводится отдельно для каждой размытости (нечеткого множества), и определения обычных операций над нечеткими множествами согласовать с ним нельзя. Последнее утверждение означает следующее. Пусть указанным образом преобразованы функции принадлежности нечетких множеств A и B . Как при этом преобразуются функции принадлежности $A \cap B$, $A \cup B$, $A + B$, AB ? Установить это невозможно в принципе. Последнее утверждение становится совершенно ясным после рассмотрения нескольких примеров пар нечетких множеств с одними и теми же суммами значений функций принадлежности, но различными результатами теоретико-множественных операций над ними. Причем и суммы значений соответствующих функций принадлежности для этих результатов теоретико-множественных операций, например, для пересечений множеств, также различны.

В работах по нечетким множествам время от времени утверждается, что теория нечеткости — самостоятельный раздел прикладной математики и не имеет отношения к теории вероятностей. Некоторые авторы, обсуждавшие взаимоотношения теории нечеткости и теории вероятностей, подчеркивали различие между этими областями теоретических и прикладных исследований. Обычно сопоставляют аксиоматику и сравнивают области приложений.

Аргументы при втором типе сравнений не имеют доказательной силы, поскольку по поводу границ применимости даже такой давно выделенной научной области, как вероятностно-статистические методы, имеются различные мнения. Более того, нет единства мнений об арифметике. Напомним, итог рассуждений одного из наиболее известных французских математиков Анри Лебега по поводу границ применимости арифметики: «Арифметика применима тогда, когда она применима» [26, с. 21, 22].

При сравнении различных аксиоматик теории нечеткости и теории вероятностей нетрудно увидеть, что списки аксиом различаются. Из этого отнюдь не следует, что между указанными теориями нельзя установить связь, например, типа известного сведения евклидовой геометрии на плоскости к арифметике, точнее — к теории числовой системы R^2 [27]. Эти две аксиомати-

ки — евклидовой геометрии и арифметики — на первый взгляд, весьма сильно различаются.

Можно понять желание энтузиастов теории нечеткости подчеркнуть принципиальную новизну своего научного аппарата. Однако не менее важно установить связи этого подхода с ранее известными. Как оказалось, теория нечетких множеств тесно связана с теорией вероятностей, в определенном смысле сводится к теории случайных множеств, включается в нее.

Еще в 1975 г. показано, что нечеткие множества естественно рассматривать как «проекции» случайных множеств [12]. Функцию, равную вероятности накрытия элемента случайным множеством A , можно рассматривать как функцию принадлежности некоторого нечеткого множества B . В таком случае говорят, что B есть проекция A . Базовая теорема состоит в том, что для любого нечеткого множества B можно построить случайное множество A такое, что B есть проекция A .

Цель сведения теории нечетких множеств к теории случайных множеств состоит в том, чтобы за любой конструкцией из нечетких множеств увидеть конструкцию из случайных множеств, определяющую свойства первой. При этом проекциями нечетких множеств и результатом операций над ними являются соответствующие нечеткие множества и результаты операций над ними. За нечеткими множествами можно видеть случайные аналогично тому, как за плотностью распределения вероятностей мы видим случайную величину. В частности, найдены необходимые и достаточные условия, при которых проекция пересечения случайных множеств дает произведение либо пересечение нечетких множеств.

В начале 1980-х годов близкие подходы стали развиваться и за рубежом. Одна из работ носит примечательное название «Нечеткие множества как классы эквивалентности случайных множеств» [28].

Мы мыслим нечетко и только поэтому понимаем друг друга

Новые научные результаты могут быть получены при выполнении конкретных прикладных работ или при подготовке обобщающих публикаций (в том числе формально научно-популярных). Так, при разработке ГОСТ 11.011–83 «Прикладная статистика. Правила определения оценок и доверительных границ для параметров гамма-распределения» были сформулированы и применены основные идеи статистики интервальных данных, а также предложены одношаговые оценки параметров распределений, обладающие преимуществами перед оценками максимального правдоподобия, которые до сих пор по

традиции включаются в учебники по теории вероятностей и математической статистике. Однако ГОСТ 11.011–83 как первооснова новых научных результатов был отменен в 1987 г. вместе со всей серией стандартов «Прикладная статистика», убранный из библиотек и в настоящее время мало доступен.

Первая книга отечественного автора по нечетким множествам [12] была выпущена в научно-популярной серии «Математика. Кибернетика» издательства «Знание». Это была научная монография, подводящая итоги работ автора по рассматриваемой тематике в 1970-х годах. После ее выхода редакция журнала «Наука и жизнь» предложила опубликовать статью о теории нечеткости, что и было сделано [29]. В этой статье наряду с основами теории нечеткости был рассмотрен ряд методологических проблем этой теории. Из-за статуса научно-популярных работ научная общественность мало ссылалась на эти публикации, хотя подхватила и начала развивать выдвинутые в них идеи.

Одну из центральных идей статьи [29] можно кратко сформулировать так: «Мы мыслим нечетко и именно поэтому можем понимать друг друга». Это утверждение связано с проблемами терминологии. Многие авторы справедливо требуют, чтобы используемые термины были определены. Однако есть несколько проблем, связанных с реализацией этого требования.

Во-первых, конкретный термин определяется с помощью других терминов, а те, в свою очередь, также должны быть определены. Очевидно, рано или поздно мы приходим к базовым терминам, которые уже не могут быть определены. Точно так же в математике, раскрывая понятия и правила рассуждений, мы приходим к аксиомам. На чем основана уверенность в том, что базовые понятия и аксиомы понимаются всеми одинаково? В реальной исследовательской деятельности спасает то, что добиваются до базовых понятий и аксиом крайне редко.

Во-вторых, авторы многочисленных публикаций приводят разные определения. Возникает естественное желание сопоставить, сравнить их между собой. Однако подобная деятельность трудоемка, есть опасность попасть в плен современным вариантам схоластики и уйти от решения реальных проблем, практически важных задач.

Важность рассматриваемой проблемы понимал уже Евбулид (см. выше). Использование людьми понятий «куча» и «лысый» обычно не встречает у них проблем, несмотря на нечеткость этих понятий, особенно проявляющуюся при переводе с одного языка на другой. Проблемы возникают при построении и применении систем искусственного интеллекта [5].

Парадокс теории нечеткости

В статье [29] обсуждается основной парадокс нечеткости. Рассмотрим его. В концепции размытости есть свой подход к познанию мира, к построению моделей реальных явлений. Согласно ему, все стремятся во всем увидеть нечеткость и смоделировать эту нечеткость с помощью подходящих расплывчатых объектов (здесь будем пользоваться вариантами перевода термина fuzzy).

Во многих теоретических и прикладных работах, выполненных на основе теории нечеткости, убедительно продемонстрировано, что такой подход разумен и полезен. Возникает искушение провозгласить тезис: «Все в мире нечетко». Он выглядит особенно привлекательно в связи с большой вредностью обманчивой четкости. Но можно ли этот тезис провести последовательно?

Нечеткое множество задается своей функцией принадлежности. Обратим внимание на аргумент и на значение этой функции. Четкие это объекты или размытые? Тезис «Все в мире нечетко» наталкивает на мысль, что они расплывчаты.

В качестве примера рассмотрим софизм «Куча». Сначала рассмотрим аргумент функции — число зерен, относительно совокупности которых решается вопрос: «Куча это или не куча?». Разве может быть известно абсолютно точно число зерен в достаточно большой совокупности? Как ни считай зерна — вручную, на вес, автоматически, всегда возможны ошибки (человек может ошибиться, автомат — сломаться...). Аналогична ситуация и для многих других примеров нечетких множеств.

Теперь обсудим значение функции принадлежности. Оно тем более нечетко! Разве имеет смысл выражать мнение человека хотя бы с тремя значащими цифрами? В социологии общепризнано, что человек в словесных оценках обычно не может различить больше трех, в лучшем случае — шести градаций. Отсюда с помощью соответствующего расчета можно получить, что функция принадлежности, отражающая мнение одного человека, может быть определена лишь с точностью 0,17 – 0,33. Мнения людей следовало бы представлять не обычными графиками (тонкими линиями), а довольно широкими полосами.

Если же функция принадлежности строится как среднее индивидуальных мнений, то и тогда ее значения отнюдь не абсолютно точны из-за того, что опрашиваемая совокупность людей обычно не включает и малой доли тех, кого можно было бы опросить. Доверительные границы для результатов выборочных опросов разработаны в прикладной статистике. При числе опрошенных до 100 оценить вероятность определен-

ного ответа (одного из двух) в генеральной совокупности можно лишь с точностью до 10 %.

И только если значения функции принадлежности вычисляются по определенным алгоритмам (например, по аналитическим формулам), они известны абсолютно точно. Но тогда возникает вопрос: насколько обоснованы сами эти алгоритмы (формулы)? Обычно оказывается, что обоснование у них довольно слабое...

Каков итог обсуждения? И аргумент, и значение функции принадлежности следует считать нечеткими.

Что из этого следует? Начнем опять с аргумента. Он сам является не строго определенной величиной, а некоторым нечетким множеством величин, значит, описывается некоторой функцией принадлежности, а она определяется по значениям какого-то своего аргумента — аргумента второго порядка. А этот новый аргумент ведь тоже нечеток! Опять появляется функция принадлежности от какого-то нового аргумента — аргумента третьего порядка. И так далее.

Остановимся ли мы когда-либо на этом пути? Если остановимся, то должны будем использовать четкие значения аргумента, а это противоречит тезису «Все в мире нечетко». В соответствии с этим тезисом четкие значения фиктивны, им ничто в реальном мире не соответствует. Если же не остановимся, то получим бесконечную последовательность нечетких моделей, в которой из каждого размытого множества, как из матрешки, вылезает новая расплывчатость.

Аналогичную бесконечную последовательность получаем при рассмотрении функции принадлежности нечеткого множества. Введем соответствующие обозначения. Нечеткие множества 1-го типа «работают» с фиксированной функцией принадлежности, в то время как для нечетких множеств 2-го типа функция принадлежности сама является размытой. Если расплывчатость, описывающая функцию принадлежности, сама является туманной, то вынуждены рассмотреть нечеткие множества 3-го типа, и т.д.

Конечно, описанный парадокс не мешает успешно использовать расплывчатую математику в конкретных приложениях. Обычно считают, что значения аргумента и функции принадлежности являются полностью определенными, четкими, т.е. используют нечеткие системы 1-го типа. В статье [30] Л. А. Заде рассмотрел нечеткие множества 2-го типа и отметил необходимость изучения расплывчатостей 3-го типа, 4-го типа, ..., n -го типа. Однако к настоящему времени накоплен опыт изучения и применения нечетких множеств только 1-го типа, в отдельных случаях — 2-го типа (см., например, [31 – 34]). Расплывчатости более высоких типов практически не рассматриваются. При этом значения аргу-

ментов всегда считаются четкими. Приходится констатировать, что в реализации тезиса «Все в мире нечетко» сделаны лишь первые шаги.

Концепция системной нечеткой интервальной математики

В области математических методов исследования происходят революционные изменения. Новая парадигма математических методов исследования идет на смену устаревшей парадигме середины XX в. Новая парадигма основана на системной нечеткой интервальной математике и ее важной составляющей — статистике нечисловых данных, известной также под названиями «статистика объектов нечисловой природы» и «нечисловая статистика». В настоящее время большинство статей нашего журнала по прикладной статистике относится к статистике нечисловых данных.

Системная нечеткая интервальная математика — основа современного инструментария математических методов исследования [5]. Она исходит из необходимости учета размытости исходных данных и предпосылок математической модели. Размытость описывается с помощью нечетких множеств (в настоящее время — прежде всего 1-го типа). Наиболее развита часть теории нечеткости, исходящая из функций принадлежности специального вида, соответствующих интервалам. Речь идет об интервальной математике и статистике интервальных данных. Термин «системная» имеет двоякий смысл. Во-первых, системная нечеткая интервальная математика предназначена для моделирования и анализа конкретных систем в различных областях науки и отраслях народного хозяйства. Во-вторых, подчеркивается необходимость системного подхода при изучении систем различной природы.

Одним из вариантов практической реализации системной нечеткой интервальной математики является автоматизированный системно-когнитивный анализ и его программная реализация — интеллектуальная система «Эйдос». Научные результаты, полученные за первые девять лет развития системной нечеткой интервальной математики (2014 – 2022 гг.), отражены в монографии [35].

Основные идеи системной нечеткой интервальной математики нашли отражение в научных и методических публикациях. Так, в учебнике под редакцией член-корр. РАН И. И. Елисеевой сказано: «Иногда к непараметрической эконометрике относят эконометрический анализ нечисловых математических понятий, принадлежащих к тем или иным классам объектов нечисловой природы, таким, как нечеткие множества, интервалы, распределения вероятностей и т.д.

Так, в статистике интервальных данных, где элементами выборки являются не числа, а интервалы, изучены практически все задачи классической прикладной математической статистики, в частности задачи регрессионного анализа, планирования эксперимента, сравнения альтернатив и принятия решений в условиях интервальной неопределенности и т.д. Для данной отрасли науки разработана общая схема исследования, включающая расчет двух основных характеристик — максимально возможного отклонения статистики, вызванного интервальностью исходных данных, и рационального объема выборки (превышение которого не дает существенного повышения точности оценивания и статистических выводов, связанных с проверкой гипотез). Также разработаны подходы к учету интервальной неопределенности в основных постановках регрессионного, дискриминантного и кластерного анализа» [36, с. 15]. Все эти научные результаты давно опубликованы автором данной статьи, в том числе в учебниках «Эконометрика» (2002 г.), «Прикладная статистика» (2006 г.). Однако в цитированном учебнике [36] нет ссылок на первоисточники, даже не упоминается фамилия их автора.

Выводы

Рассмотрены основные методологические проблемы теории нечеткости. Их необходимо иметь в виду всем, кто развивает, применяет и преподает эту теорию.

Показано, что история нечетких теорий начинается с размышлений философов Древней Греции. Понятие функции принадлежности ввел Э. Борель. И только после этого появилась работа Л. Заде, давшая начало современному этапу развития теории нечеткости. Он ввел операции алгебры нечетких множеств и указал магистральную дорогу к «удвоению» математики, обусловленную возможностью заменить числа и множества структур классических областей математики на их нечеткие аналоги.

В настоящее время неопределенность можно моделировать тремя способами — на основе вероятностно-статистических моделей, с помощью теории нечетких множеств, путем применения интервальной математики. Между этими тремя способами есть связи. Теория нечетких множеств в определенном смысле сводится к теории случайных множеств и тем самым — к теории вероятностей. Интервалы — частный случай нечетких множеств, в котором функция принадлежности равна единице внутри некоторого интервала и нулю вне его.

Статистический анализ нечетких данных проводится методами статистики нечисловых

данных, прежде всего с помощью алгоритмов, разработанных для объектов общей природы.

При обсуждении проблем определения терминов необходимо учитывать, что процесс определения одних терминов через другие рано или поздно приводит к неопределяемым понятиям (их аналогом являются аксиомы в математике). Использование лингвистических переменных (слов естественного языка) основано на том, что мы мыслим нечетко и только поэтому понимаем друг друга.

Важно, что нельзя последовательно реализовать тезис «Все в мире нечетко». Мы всегда опираемся на четкие понятия. В этом состоит основной парадокс теории нечеткости. Например, для обычных нечетких множеств (т.е. нечетких множеств первого порядка) четкими являются значения аргумента и функции принадлежности.

Новое направление теоретической и прикладной математики — системная нечеткая интервальная математика. Она является основой современного инструментария математических методов исследования. Системная нечеткая интервальная математика исходит из необходимости учета размытости исходных данных и предпосылок математической модели. Она разработана на основе новой парадигмы математических методов исследований. Ее важные составляющие — статистика нечисловых данных, включающая статистику интервальных данных, и теория нечеткости. По нашему мнению, системная нечеткая интервальная математика — основа математики XXI века.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Таранцев А. А.** О возможности построения регрессионных моделей при нечеткой исходной информации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 1. С. 67 – 70.
2. **Хургин Я. И.** Четкие и нечеткие алгебраические средние и их использование / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 1. С. 64 – 66.
3. **Гермашев И. В., Дербишер В. Е., Морозенко Т. Ф., Орлова С. А.** Оценка качества технических объектов с использованием нечетких множеств / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 1. С. 65 – 68.
4. **Клементьева С. В.** Применение теории нечетких множеств для измерения и оценки эффективности реализации наукоемкой продуктовой инновации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 11. С. 65 – 69.
5. **Орлов А. И.** Системная нечеткая интервальная математика — основа инструментария математических методов исследования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 7. С. 5 – 7.
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-5-7
6. **Орлов А. И.** Обобщенная аддитивно-мультипликативная модель оценки рисков на основе нечетких и интервальных исходных данных / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 1. С. 74 – 84.
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-1-74-84
7. **Новиков А. М., Новиков Д. А.** Методология. — М.: СИНТЕГ, 2007. — 668 с.
8. **Радемахер Г., Теплиц О.** Числа и фигуры. Опыты математического мышления. — М.: МЦНМО, 2020. — 276 с.
9. **Zadeh L. A.** Fuzzy sets / Information and Control. 1965. Vol. 8. N 3. P. 338 – 353.
10. **Заде Л.** Понятие лингвистической переменной и его применение к принятию приближенных решений. — М.: Мир, 1976. — 166 с.
11. **Птускин А. С.** Нечеткие модели и методы в менеджменте. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 215 с.
12. **Орлов А. И.** Задачи оптимизации и нечеткие переменные. — М.: Знание, 1980. — 64 с.
13. **Диоген Лаэртский.** О жизни, учениях и изречениях знаменитых философов. — М.: Мысль, 1986. — 571 с.
14. **Ивин А. А.** Логика. Учебное пособие. Изд. 2-е. — М.: Знание, 2012. — 334 с.
15. **Bergmann M.** An Introduction to Many-Valued and Fuzzy Logic: Semantics, Algebras, and Derivation Systems. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008. — 313 p.
16. **Борель Э.** Вероятность и достоверность. — М.: ГИФМЛ, 1961. — 120 с.
17. **Воцинин А. П.** Метод анализа данных с интервальными ошибками в задачах проверки гипотез и оценивания параметров неявных линейно параметризованных функций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 3. С. 51 – 64.
18. **Воцинин А. П.** Интервальный анализ данных: развитие и перспективы / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 1. С. 118 – 126.
19. **Воцинин А. П., Скибицкий Н. В.** Интервальный подход к выражению неопределенности измерений и калибровке цифровых измерительных систем / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 11. С. 66 – 71.
20. **Скибицкий Н. В.** Построение прямых и обратных статистических характеристик объектов по интервальным данным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 87 – 93.
21. **Левин В. И.** Интервальные уравнения в задачах обработки данных / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 3. С. 73 – 78.
DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-73-78
22. **Скибицкий Н. В.** Решение задачи аналитического описания статистических характеристик в условиях интервальной неопределенности / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 3. С. 64 – 74.
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-3-64-74
23. **Шарый С. П.** Задача восстановления зависимостей по данным с интервальной неопределенностью / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 1. С. 62 – 74.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-1-62-74
24. **Скибицкий Н. В.** Разработка паспортной статистической характеристики системы на основе интервального подхода / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 1. С. 68 – 76.
DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-68-76
25. **Скибицкий Н. В.** Интервальные методы в задачах оптимального управления / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 5. С. 71 – 82.
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-5-71-82
26. **Лебег А.** Об измерении величин. Изд. 2-е. — М.: Учпедгиз, 1960. — 204 с.
27. **Ефимов Н. В.** Высшая геометрия. — М.: URSS, 2022. — 600 с.
28. **Goodman I. R.** Fuzzy sets as equivalence classes of random sets / Fuzzy Set and Possibility Theory: Recent Developments. — New York – Oxford – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press, 1982. P. 327 – 343.
29. **Орлов А. И.** Математика нечеткости / Наука и жизнь. 1982. № 7. С. 60 – 67.
30. **Zadeh L. A.** The Concept of a Linguistic Variable and Its Application to Approximate Reasoning-1 / Information Sciences. 1975. Vol. 8. P. 199 – 249.

31. Mendel J., Hagnras H., Tan W.-W., Melek W. W., Ying H. Introduction To Type-2 Fuzzy Logic Control: Theory and Applications. — New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2014. — 376 p.
32. Григорьева Д. Р., Гареева Г. А., Басыров Р. Р. Основы нечеткой логики. — Набережные Челны: Изд-во НЧИ КФУ, 2018. — 42 с.
33. Гвоздик М. И., Абдулалиев Ф. А., Шилов А. Г. Модели оценки рисков в нечеткой среде с использованием логического вывода на нечетких множествах первого порядка / Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. 2017. № 2. С. 107 – 120.
34. Гвоздик М. И., Абдулалиев Ф. А., Шилов А. Г. Модели оценки рисков в нечеткой среде на нечетких множествах второго порядка / Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. 2017. № 3. С. 93 – 106.
35. Орлов А. И., Луценко Е. В. Анализ данных, информации и знаний в системной нечеткой интервальной математике: научная монография. — Краснодар: КубГАУ, 2022. — 405 с.
36. Елисеева И. И., Курьшева С. В., Нерадовская Ю. В. и др. Эконометрика: учебник для вузов. — М.: ЮРАЙТ, 2020. — 449 с.
16. Borel' E. Probability and certainty. — Moscow: GIFML, 1961. — 120 p. [in Russian].
17. Voschinin A. P. A Method for Analyzing Data with Interval Errors in Problems of Hypothesis Testing and Parameter Estimation of Implicit Linearly Parameterized Functions / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2000. Vol. 66. N 3. P 51 – 64 [in Russian].
18. Voschinin A. P. Interval data analysis: development and prospects / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2002. Vol. 68. N 1. P 118 – 126 [in Russian].
19. Voschinin A. P., Skibitskiy N. V. Interval approach to expression of measurement uncertainty and calibration of digital measuring systems / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2007. Vol. 73. N 11. P 66 – 71 [in Russian].
20. Skibitskiy N. V. Construction of direct and inverse static characteristics of objects based on interval data / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P 87 – 93 [in Russian].
21. Levin V. I. Interval equations in problems of data processing / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2018. Vol. 84. N 3. P 73 – 78 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-73-78
22. Skibitskiy N. V. Solving the problem of analytical description of static characteristics in conditions of interval uncertainty / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 3. P 64 – 74 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-3-64-74
23. Shary S. P. Data fitting problem under interval uncertainty in data / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 1. P 62 – 74 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-1-62-74
24. Skibitskiy N. V. Construction of passport static characteristics of the system using the interval approach / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 1. P 68 – 76 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-68-76
25. Skibitskiy N. V. Interval methods in the problems of optimal control / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 5. P 71 – 82 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-5-71-82
26. Lebeg A. On the measurement of quantities. 2nd Edition. — Moscow: Uchpedgiz, 1960. — 204 p. [in Russian].
27. Efimov N. V. Higher geometry. — Moscow: URSS, 2022. — 600 p. [in Russian].
28. Goodman I. R. Fuzzy sets as equivalence classes of random sets / Fuzzy Set and Possibility Theory: Recent Developments. — New York – Oxford – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: Pergamon Press, 1982. P 327 – 343.
29. Orlov A. I. Fuzzy math / Nauka i zhizn'. 1982. N 7. P. 60 – 67 [in Russian].
30. Zadeh L. A. The Concept of a Linguistic Variable and Its Application to Approximate Reasoning-1 / Information Sciences. 1975. Vol. 8. P 199 – 249.
31. Mendel J., Hagnras H., Tan W.-W., Melek W. W., Ying H. Introduction To Type-2 Fuzzy Logic Control: Theory and Applications. — New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2014. — 376 p.
32. Grigor'eva D. R., Gareeva G. A., Basyrov R. R. Fundamentals of Fuzzy Logic. — Naberezhnye Chelny: Izd. NChI KFU, 2018. — 42 p. [in Russian].
33. Gvozdik M. I., Abdulaliev F. A., Shilov A. G. Risk Assessment Models in a Fuzzy Environment Using Inference on First-Order Fuzzy Sets / Vestn. Sankt-Peterburg. Univ. Gos. Protivopozh. Sluzhby MChS Rossii. 2017. N 2. P. 107 – 120 [in Russian].
34. Gvozdik M. I., Abdulaliev F. A., Shilov A. G. Risk assessment models in a fuzzy environment on fuzzy sets of the second order / Vestn. Sankt-Peterburg. Univ. Gos. Protivopozh. Sluzhby MChS Rossii. 2017. N 3. P. 93 – 106 [in Russian].
35. Orlov A. I., Lutsenko E. V. Analysis of data, information and knowledge in system fuzzy interval mathematics: scientific monograph. — Краснодар: KubGAU, 2022. — 405 p. [in Russian].
36. Eliseeva I. I., Kuryshcheva P. V., Neraдовskaya Yu. V., et al. Econometrics: textbook for universities. — Moscow: YuRAIT, 2020. — 449 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Tarantsev A. A. On the possibility of building regression models with fuzzy initial information / Industr. Lab. Mater. Diagn. 1999. Vol. 65. N 1. P. 67 – 70 [in Russian].
2. Khurgin Ya. I. Precise and fuzzy algebraic means and their uses / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2000. Vol. 66. N 1. P. 64 – 66 [in Russian].
3. Germashev I. V., Derbisher V. E., Morozenko T. F., Orlova P. A. Assessment of the quality of technical objects using fuzzy sets / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2001. Vol. 67. N 1. P. 65 – 68 [in Russian].
4. Klement'eva P. V. Application of the theory of fuzzy sets to measure and evaluate the effectiveness of the implementation of a science-intensive product innovation / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2006. Vol. 72. N 11. P. 65 – 69 [in Russian].
5. Orlov A. I. System fuzzy interval mathematics: the basis of tools of mathematical research methods / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 7. P. 5 – 7 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-5-7
6. Orlov A. I. Generalized additive-multiplicative risk estimation model based on fuzzy and interval initial data / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 1. P. 74 – 84 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-1-74-84
7. Novikov A. M., Novikov D. A. Methodology. — Moscow: SINTEG, 2007. — 668 p. [in Russian].
8. Rademakher G., Teplits O. Numbers and figures. Experiences of mathematical thinking. — Moscow: MTsNMO, 2020. — 276 p. [in Russian].
9. Zadeh L. A. Fuzzy sets / Information and Control. 1965. Vol. 8. N 3. P. 338 – 353.
10. Zadeh L. The concept of a linguistic variable and its application to making approximate decisions. — Moscow: Mir, 1976. — 166 p. [Russian translation].
11. Ptuskin A. P. Fuzzy models and methods in management. — Moscow: MGTU im. N. É. Bauman, 2008. — 215 p. [in Russian].
12. Orlov A. I. Optimization Problems and Fuzzy Variables. — Moscow: Znanie, 1980. — 64 p. [in Russian].
13. Diogen Laertskii. About the life, teachings and sayings of famous philosophers. — Moscow: Mysl', 1986. — 571 p. [in Russian].
14. Ivin A. A. Logics. Tutorial. 2nd Edition. — Moscow: Znanie, 2012. — 334 p. [in Russian].
15. Bergmann M. An Introduction to Many-Valued and Fuzzy Logic: Semantics, Algebras, and Derivation Systems. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008. — 313 p.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-79-87>

СПУСК ПО УЗЛОВЫМ ПРЯМЫМ И СИМПЛЕКС-АЛГОРИТМ — ДВА ВАРИАНТА РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ МОДУЛЕЙ

© Олег Александрович Голованов^{1,2}, Александр Николаевич Тырсин^{1,3*}

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

² Институт экономики Уральского отделения РАН, Россия, 620014, Екатеринбург, ул. Московская, д. 29

³ Научно-инженерный центр «Надежность и ресурс больших систем и машин» Уральского отделения РАН, Россия, 620049, Екатеринбург, ул. Студенческая, д. 54а; *e-mail: at2001@yandex.ru

*Статья поступила 3 июля 2023 г. Поступила после доработки 11 августа 2023 г.
Принята к публикации 30 августа 2023 г.*

Проведен сравнительный анализ вычислительной сложности точных алгоритмов оценивания линейных регрессионных уравнений методом наименьших модулей. Цель работы — сравнение вычислительной эффективности точных алгоритмов спуска по узловым прямым и алгоритмов, основанных на решении задачи линейного программирования. Для этого рассмотрены алгоритм градиентного спуска по узловым прямым и алгоритмы решения эквивалентной прямой и двойственной задач линейного программирования с использованием симплекс-метода. Выполнена оценка вычислительной сложности алгоритмов реализации метода наименьших модулей с помощью решения прямой и двойственной задач линейного программирования. Также с помощью метода статистических испытаний Монте-Карло проведено сравнение среднего времени определения коэффициентов регрессии с помощью решения прямой и двойственной задач линейного программирования со средним временем градиентного спуска по узловым прямым. Установлено, что оба варианта значительно уступают градиентному спуску по узловым прямым как в плане вычислительной сложности алгоритмов, так и по времени вычисления. При этом выигрыш алгоритма спуска по узловым прямым растет с увеличением объема выборки, достигая сотни и более раз.

Ключевые слова: метод наименьших модулей; линейная регрессия; симплекс-алгоритм; узловая прямая; вычислительная эффективность.

DESCENT ALONG NODAL STRAIGHT LINES AND SIMPLEX ALGORITHM: TWO VARIANTS OF REGRESSION ANALYSIS BASED ON THE LEAST ABSOLUTE DEVIATION METHOD

© Oleg A. Golovanov^{1,2} Alexander N. Tyrsin^{1,3*}

¹ The First President of Russia B. N. Yeltsin Ural Federal University, 19, ul. Mira, Yekaterinburg, 620002, Russia.

² Institute of Economics, Ural Branch of RAS, 29, ul. Moskovskaya, Yekaterinburg, 620014, Russia.

³ Science and Engineering Center “Reliability and Resource of Large Systems and Machines”, Ural Branch of RAS, 54a, ul. Studencheskaya, Yekaterinburg, 620049, Russia; *e-mail: at2001@yandex.ru

Received July 3, 2023. Revised August 11, 2023. Accepted August 30, 2023.

A comparative analysis of the computational complexity of exact algorithms for estimating linear regression equations was conducted using the least absolute deviation method. The goal of the study is to compare the computational efficiency of exact algorithms for descent along nodal lines and algorithms based on solving linear programming problems. For this purpose, the algorithm of gradient descent along nodal lines and algorithms for solving the equivalent primal and dual linear programming problems using the simplex method were considered. The computational complexity of algorithms for implementing the method of least modules in solving direct and dual linear programming problems was estimated. A comparison between the average time for determining the regression coefficients using the primal and dual linear programming problems and the average time for gradient descent along nodal lines was conducted using the Monte Carlo method of statistical experiments. It is shown that both options are significantly inferior behind gradient descent along nodal lines, both in terms of the computational complexity of the algorithms and in terms of computation time, and this advantage increases with the sample size, reaching hundred times or more.

Keywords: least absolute deviations method; linear regression; simplex algorithm; nodal straight line; computational efficiency.

Введение

Метод наименьших модулей (МНМ) представляет собой одну из наиболее распространенных альтернатив методу наименьших квадратов (МНК) в регрессионном анализе [1 – 3]. Его свойства приведены во многих работах [4 – 7]. Метод позволяет получать устойчивые оценки коэффициентов, когда плотность вероятности случайных ошибок имеет более вытянутые хвосты по сравнению с нормальным распределением [8].

Применимость МНМ, как и МНК, качественно обоснована в регрессионном анализе. Известно, что МНМ обеспечивает максимум функции правдоподобия, т.е. он наиболее эффективен, если ошибки измерений распределены по закону Лапласа [9]. Пусть случайная ошибка измерения, как и для оптимального применения МНК, распределена по нормальному закону. В условиях стохастической неоднородности данных естественна ситуация, когда среднеквадратическое отклонение ошибок является случайной величиной с математическим ожиданием, соответствующим некоторым «средним» окружающим условиям. В этом случае, как показано в [1, с. 26 – 32], распределение ошибок станет лапласовым.

Задача оценки множественной линейной регрессионной зависимости с помощью МНМ выглядит следующим образом [1]:

$$Q(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \left| y_i - \sum_{j=1}^m a_j x_{ij} \right| \rightarrow \min_{\mathbf{a} \in \mathbb{R}^m}, \quad (1)$$

где

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix}, \mathbf{X} = \{x_{ij}\}_{n \times m} = \begin{pmatrix} 1 & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ 1 & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \dots \\ \mathbf{x}_n \end{pmatrix}, \mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_m \end{pmatrix}.$$

Здесь \mathbf{y} — вектор значений зависимой переменной Y ; \mathbf{X} — матрица значений независимых переменных X_2, \dots, X_m ; \mathbf{a} — вектор оценок неизвестных коэффициентов a_j уравнения регрессии $Y = a_1 + a_2 X_2 + \dots + a_m X_m + \varepsilon$, ε — ненаблюдаемые случайные ошибки.

Целевая функция $Q(\mathbf{a})$ является непрерывной, выпуклой и ограниченной снизу, поэтому всегда имеет единственный глобальный и одновременно локальный минимум, который и является решением задачи (1) [10]. Известен ряд как точных, так и приближенных алгоритмов реше-

ния задачи (1). Обзоры этих алгоритмов приведены, например, в [5, 11, 12].

Точным назовем тот алгоритм, который позволяет за конечное число шагов определить глобальный минимум целевой функции $Q(\mathbf{a})$. Поскольку вычислительные операции осуществляются с погрешностями, а техника безошибочных вычислений очень трудоемка, то в качестве точного решения примем то, которое вычисляется с минимальными вычислительными погрешностями. На сегодняшний день к точным решениям можно отнести алгоритм полного перебора узловых точек, алгоритмы спуска по узловым прямым [12, 13] и алгоритмы, основанные на решении задачи линейного программирования (ЛП) [14 – 17].

Наличие различных приближенных алгоритмов объясняется тем, что точные алгоритмы реализации МНМ значительно проигрывали МНК в быстродействии. Однако в последние годы наблюдается прогресс в данном вопросе.

Отметим, что оценка вычислительной эффективности решения задачи (1) на основе симплекс-метода пока не проводилась. В [12] приведены лишь известные в литературе верхняя и нижняя оценки трудоемкости симплекс-метода в общем случае. Поскольку (1) приводит к частному виду задачи ЛП, то представляется оправданным провести уточнение вычислительной эффективности реализации МНМ с помощью симплекс-метода. Алгоритм полного перебора узловых точек очень трудоемок и малопримоден для решения практических задач. Поэтому цель данной работы — проведение сравнительного анализа вычислительной эффективности точных алгоритмов спуска по узловым прямым и алгоритмов, основанных на решении задачи ЛП.

Методы исследования

Из вариантов спуска по узловым прямым наиболее быстрым является алгоритм градиентного спуска [13, 18]. Здесь вместо вычисления значений целевой функции находят ее производную по направлению в окрестности узловых точек. Различные модификации алгоритмов, основанных на решении задачи ЛП (см., например, [19, 20]), имеют вычислительную эффективность, сопоставимую с симплекс-методом. Поэтому проведем сравнение вычислительной эффективности и точности решения задачи (1) при помощи градиентного спуска и алгоритмами решения эквивалентной прямой и двойственной задач ЛП с использованием симплекс-метода.

В [13] приведено описание алгоритма градиентного спуска, включающее оценку его вычислительной сложности. Сформируем эквивалент-

ную (1) задачу ЛП, для этого представим каждую невязку в виде

$$0 \leq \left| y_i - \sum_{j=1}^m a_j x_{ij} \right| \leq z_i, \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Отсюда получим систему

$$\begin{cases} z_i + \sum_{j=1}^m a_j x_{ij} \geq y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ z_i - \sum_{j=1}^m a_j x_{ij} \geq -y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \end{cases}$$

из которой, обозначив $a_j = a_j^{(1)} - a_j^{(2)}$, сформируем прямую задачу ЛП [17, 21] как

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n z_i \rightarrow \min_{a_j^{(k)}, z_i \in \mathbb{R}}, \\ z_i + \sum_{j=1}^m (a_j^{(1)} - a_j^{(2)}) x_{ij} \geq y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ z_i - \sum_{j=1}^m (a_j^{(1)} - a_j^{(2)}) x_{ij} \geq -y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ a_j^{(k)}, z_i \geq 0, \quad k = 1, 2, \end{cases}$$

или в матричном виде

$$\begin{cases} \mathbf{b}^T \tilde{\mathbf{y}} \rightarrow \min, \\ \mathbf{A} \tilde{\mathbf{y}} \geq \mathbf{C}, \\ \tilde{\mathbf{y}} \geq 0, \end{cases} \quad (2)$$

где $\mathbf{b}^T = (\overbrace{1, 1, \dots, 1}^n, \overbrace{0, \dots, 0}^{2m})$ — вектор размерностью $1 \times (n + 2m)$; $\tilde{\mathbf{y}}$ — вектор значений целевой функции размерностью $(n + 2m) \times 1$; \mathbf{C} — вектор правой части ограничений размерностью $2n \times 1$; \mathbf{A} — матрица коэффициентов небазисных переменных размерностью $2n \times (n + 2m)$.

Симплекс-таблица прямой задачи ЛП приведена в табл. 1.

Очевидно, что в связи с наличием отрицательных значений в правой части ограничений симплекс-таблица прямой задачи ЛП (2) не будет являться допустимой. Чтобы это исправить, можно использовать стандартные преобразования, основанные на изменении базиса на элементы, соответствующие строкам с отрицательными ограничениями и столбцам с отрицательными элементами. Однако подобные преобразования могут привести к значительному росту вычислительной сложности, а следовательно, и времени вычисления или вовсе к заикливанию.

Учитывая вид задачи (2), можно строго ограничить число итераций, необходимых для приведения табл. 1 к допустимому виду. Для этого в качестве разрешающих элементов выбираются первая строка сверху с отрицательным ограничением и первый столбец слева с отрицательным элементом. В силу (2) отрицательный элемент в выбранном столбце будет равен -1 , что ограничит число итераций для получения допустимого опорного плана числом n .

Аналогичным образом можно сформировать двойственную задачу ЛП

$$\begin{cases} \mathbf{C}^T \tilde{\mathbf{x}} \rightarrow \max, \\ \mathbf{A}^T \tilde{\mathbf{x}} \leq \mathbf{b}, \\ \tilde{\mathbf{x}} \geq 0, \end{cases} \quad (3)$$

где $\tilde{\mathbf{x}}$ — вектор размерностью $2n \times 1$.

При проведении вычислительных экспериментов в силу большого объема анализируемых выборок, а как следствие, и симплекс-таблиц начали происходить заикливания поиска решений. В таком случае при наличии нескольких совпадающих оптимальных путей решения один из путей может приводить к самому себе. Чтобы этого избежать, необходимо провести оптимиза-

Таблица 1. Симплекс-таблица прямой задачи ЛП без единичной матрицы базисных переменных

Table 1. Simplex-table of a direct linear programming problem without a unit matrix of basic variables

Базис	b_1	b_2	...	b_n	b_{n+1}	b_{n+2}	...	b_{n+2m-1}	b_{n+2m}	\mathbf{C}
b_{n+2m+1}	z_1	0	...	0	$a_1^{(1)} x_{11}$	$-a_1^{(2)} x_{11}$...	$a_m^{(1)} x_{1m}$	$-a_m^{(2)} x_{1m}$	y_1
b_{n+2m+2}	0	z_2	...	0	$a_1^{(1)} x_{21}$	$-a_1^{(2)} x_{21}$...	$a_m^{(1)} x_{2m}$	$-a_m^{(2)} x_{2m}$	y_2
...
$b_{2n+2m-1}$	0	0	...	z_n	$a_1^{(1)} x_{n1}$	$-a_1^{(2)} x_{n1}$...	$a_m^{(1)} x_{nm}$	$-a_m^{(2)} x_{nm}$	y_n
b_{2n+2m}	z_1	0	...	0	$-a_1^{(1)} x_{11}$	$a_1^{(2)} x_{11}$...	$-a_m^{(1)} x_{1m}$	$a_m^{(2)} x_{1m}$	$-y_1$
$b_{2n+2m+1}$	0	z_2	...	0	$-a_1^{(1)} x_{21}$	$a_1^{(2)} x_{21}$...	$-a_m^{(1)} x_{2m}$	$a_m^{(2)} x_{2m}$	$-y_2$
...
b_{3n+2m}	0	0	...	z_n	$-a_1^{(1)} x_{n1}$	$-a_1^{(2)} x_{n1}$...	$-a_m^{(1)} x_{nm}$	$a_m^{(2)} x_{nm}$	$-y_n$
$F(X)$	c_1	c_2	...	c_n	c_{n+1}	c_{n+2}	...	c_{n+2m-1}	c_{n+2m}	F_0

Примечание. F_0 — искомый экстремум; $c_1, c_2, \dots, c_{n+2m}$ — значения строки функционала.

цию принципа выбора разрешающих строк и столбцов в случае наличия нескольких предполагаемых разрешающих элементов.

При выборе разрешающей строки в случае совпадения значений минимального положительного симплексного отношения B предполагаемых разрешающих элементов к соответствующей правой части ограничений было использовано правило Креко [22, с. 42]. Оно заключается в выборе такой строки, в которой раньше встретится наименьшее частное отношения элементов строк к предполагаемым разрешающим элементам. Принцип выбора столбца при совпадении оптимальных элементов заключается в поиске наибольшего положительного значения, полученного при делении правой части ограничений на предполагаемые разрешающие элементы.

Таким образом, текущий вариант симплекс-метода можно считать модифицированным в рамках исследуемой задачи.

Опишем принцип алгоритма градиентного спуска. Для этого введем несколько обозначений [13]. Пусть Ω : $\{\Omega_1, \dots, \Omega_n\}$ будет множеством всех гиперплоскостей вида

$$\Omega_i = \Omega(\mathbf{a}, \mathbf{x}_i, y_i) = y_i - \langle \mathbf{a}, \mathbf{x}_i \rangle = 0 \quad (i = 1, \dots, n).$$

Тогда узловая точка будет представлять собой точку пересечения m независимых гиперплоскостей

$$\mathbf{u} = \bigcap_{s \in M} \Omega_s, \quad M = \{k_1, \dots, k_m\}, \\ k_1 < k_2 < \dots < k_m, \quad k_l \in \{1, \dots, n\}.$$

Обозначим U множество всех узловых точек. Назовем узловой такую прямую, которая будет являться пересечением $(m - 1)$ независимых гиперплоскостей:

$$l_{(k_1, \dots, k_{m-1})} : \cap \Omega_i, \quad i \in \{k_1, \dots, k_{m-1}\}, \quad k_l \in \{1, \dots, n\}.$$

Алгоритм заключается в спуске по узловым прямым за конечное число переходов к точке, в которой будет найдено точное решение задачи (1) [10]. В качестве первого приближения берут случайную узловую точку $\mathbf{u}^{(0)}$, получающуюся путем решения системы линейных алгебраических уравнений порядка m . Далее, поочередно убирая наблюдения из системы, проверяют все проходящие через точку узловые прямые и находят такую, которая приведет к меньшему относительно текущего значению целевой функции (1). Алгоритм продолжает проверку до тех пор, пока не найдется точка, дальнейший спуск из которой будет приводить только к увеличению значения целевой функции.

Отличием от обычного спуска является способ проверки прилегающих узловых прямых, где

нужно было вычислить значения целевой функции в каждой точке на прямой, что увеличивало вычислительную сложность алгоритма. В градиентном спуске за счет использования производных по направлению значение целевой функции нужно вычислить лишь один раз. В каждой узловой точке $\mathbf{u}^{(*)} = (u_1^{(*)}, \dots, u_m^{(*)})$ по направлению прямой находится производная, равная сумме n слагаемых [13]:

$$\frac{\partial Q(\mathbf{u}^{(*)})}{\partial \mathbf{l}_{(k_1, \dots, k_{m-1})}} = \\ = \sum_{i=1}^n (c_1 + x_{i2}c_2 + \dots + x_{im}c_m) \text{sign} \left(\sum_{j=1}^m u_j^{(*)} x_{ij} - y_i \right),$$

где $\mathbf{l}_{(k_1, \dots, k_{m-1})} = (c_1, c_2, \dots, c_m)$ — направляющий вектор узловой прямой $l_{(k_1, \dots, k_{m-1})}$.

Если производная по направлениям слева $\left. \frac{\partial Q(\mathbf{u}^{(*)})}{\partial \mathbf{l}_{(k_1, \dots, k_{m-1})}} \right|_{\mathbf{u}^{(*)}}$ и справа $\left. \frac{\partial Q(\mathbf{u}^{(*)})}{\partial \mathbf{l}_{(k_1, \dots, k_{m-1})}} \right|_{\mathbf{u}^{(*)}}$ меняет знак,

то для данной прямой достигнут экстремум, где целевая функция имеет свое минимальное значение.

Вычислительная сложность алгоритма составляет $O(n \ln^2 n m^2) < O(n^{1,4} m^2)$ [13].

Обсуждение результатов

Эксперименты для оценки точности и определения вычислительной сложности алгоритмов проводили на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН, время их работы оценивали на ноутбуке Lenovo Legion 7 16ACHg6 с восьмиядерным процессором Ryzen 7 5800H. Алгоритмы реализованы при помощи языка программирования C++ в среде Microsoft Visual Studio 2019. Для генерации загрязненных случайных ошибок ϵ использовали модель Тьюки – Хьюбера [23, 24] с вероятностью засорения $\gamma = 0,1$:

$$F_\gamma(x) = (1 - \gamma)F(x) + \gamma F_H(x),$$

где $F(x)$ — это функция распределения случайных ошибок, обладающая необходимыми «хорошими» признаками; $F_H(x)$ — функция распределения засорений.

Были сгенерированы выборка со стандартным нормальным распределением и выборки распределения Гаусса с ненулевым математическим ожиданием, а также двустороннее и одностороннее распределения Коши. Выбор вероятности засорения $\gamma = 0,1$ обусловлен тем, что при статистическом моделировании случайных ошибок у выборок данных наблюдался разброс фактических частот засорения от нескольких сотых

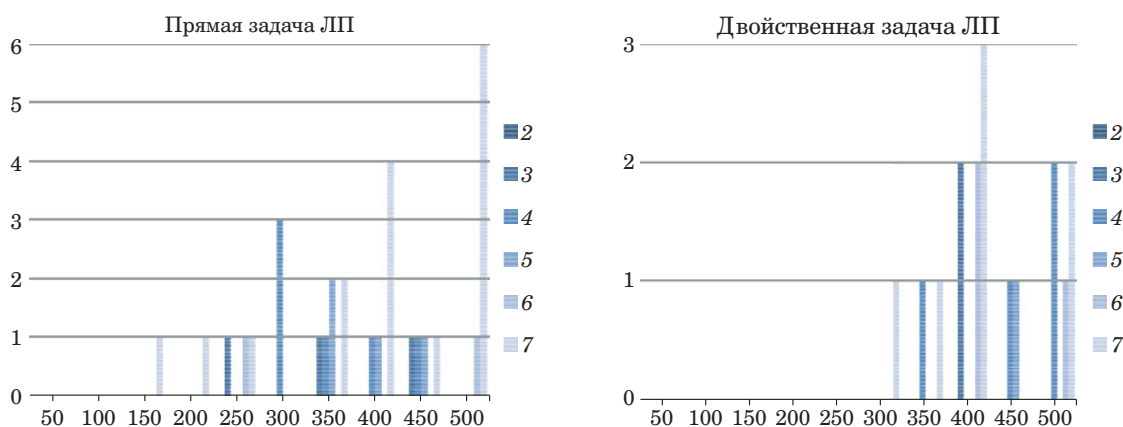


Рис. 1. Число отклонений решения прямой и двойственной задач ЛП при помощи симплекс-метода от решения градиентным спуском по узловым прямым для $n = 50, 100, \dots, 500$ и $m = 2, 3, \dots, 7$

Fig. 1. The number of deviations of the solution of a direct and dual linear programming problems using the simplex method from the solution by gradient descent along nodal straight lines for $n = 50, 100, \dots, 500$ and $m = 2, 3, \dots, 7$

до 0,15 – 0,2. Ситуации с бóльшим засорением случайных ошибок на практике маловероятны.

Оценим точность алгоритмов на основе сравнения решений 1000 вычислительных экспериментов для четырех вариантов генерации случайных ошибок. Сравним результаты, полученные при помощи симплекс-метода, с результатами алгоритма градиентного спуска. Согласно рис. 1, наибольшее число отклонений достигнуто для решения прямой задачи ЛП при $n = 500, m = 7$ и для двойственной задачи при $n = 400, m = 7$. При 4000 экспериментах это составляет 0,15 и 0,08 % соответственно, т.е. пренебрежимо мало, что свидетельствует о высокой точности алгоритмов.

Полученные результаты противоречат выводам, приведенным ранее в [12], где уже при 32 наблюдениях в симплекс-методе наблюдалось 5,5 % отклонений от точного решения. Здесь был применен модифицированный симплекс-метод, противодействующий появлению заикливания и приводящий к решению за конечное число шагов оптимальным путем. Автор [12] использовал внутреннюю функцию языка программирования R, которая из-за отсутствия подобной защиты и более строгого ограничения числа знаков после запятой могла приводить решение задачи (1) к отклонению от точного значения.

Для определения вычислительной сложности алгоритма симплекс-метода при решении прямой и двойственных задач в первую очередь необходимо провести проверку на однородность числа итераций, необходимых для нахождения решения при помощи симплекс-метода для одного вычислительного эксперимента и четырех вариантов генерации случайных ошибок. Воспользуемся t -критерием Стьюдента и U -критерием Манна – Уитни для независимых выборок, для оценки уравнений регрессии отдельных подвыборок

применим тест Чоу [25]. Это позволит оценить статистическую значимость различий самих выборок, а также поведение алгоритма в зависимости от появления различных возмущений.

Согласно результатам (табл. 2) вероятность принятия нулевой гипотезы об однородности числа итераций значительно больше 0,05, и она не отвергается. Текущие результаты можно считать исчерпывающими, так как однородность числа итераций второй и третьей выборок исходит из однородности первой и второй, а также первой и третьей выборок. Аналогичным способом можно получить и оставшиеся отношения. Это позволит использовать среднее значение числа итераций каждой из генераций и тем са-

Таблица 2. Оценка однородности числа итераций алгоритмов на основе симплекс-метода при разных распределениях случайных ошибок

Table 2. Estimation of the homogeneity of the number of iterations of algorithms based on the simplex method for different distributions of random errors

Метод Стьюдента		Метод Манна – Уитни		Метод Чоу	
Выборка	G_1	Выборка	G_1	Выборка	G_1
Прямая задача ЛП					
G_2	0,97	G_2	0,93	G_2	0,86
G_3	0,90	G_3	0,91	G_3	0,82
G_4	0,90	G_4	0,87	G_4	0,90
Двойственная задача ЛП					
G_2	0,85	G_2	0,89	G_2	0,99
G_3	0,92	G_3	0,95	G_3	0,97
G_4	0,92	G_4	0,85	G_4	0,98

Примечание. G_i — варианты генерации выборки случайных ошибок: G_1 — стандартное нормальное распределение; G_2 — распределение Гаусса с ненулевым математическим ожиданием; G_3 и G_4 — двустороннее и одностороннее распределение Коши.

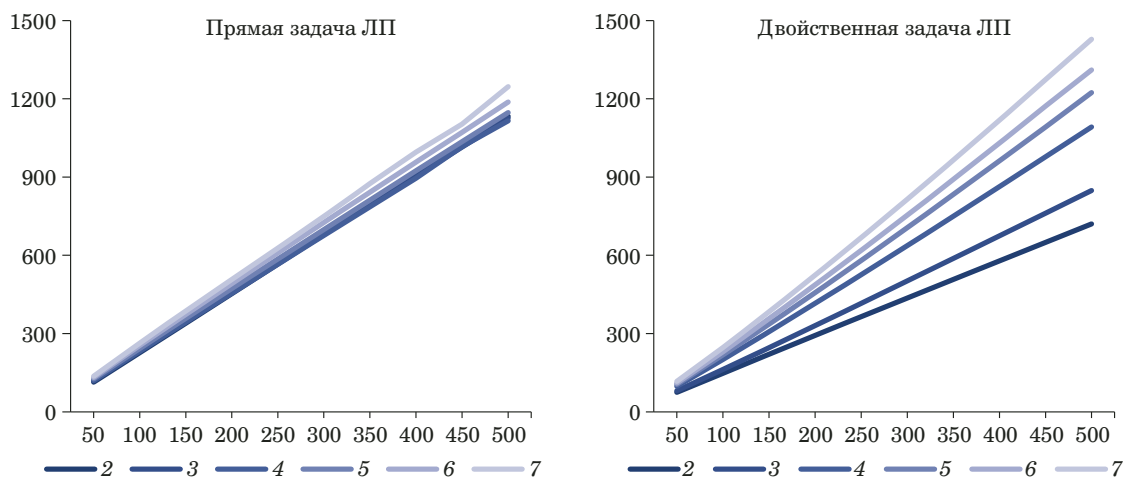


Рис. 2. Зависимость числа итераций решения прямой и двойственной задач ЛП при помощи симплекс-метода для $n = 50, 100, \dots, 500$ и $m = 2, 3, \dots, 7$

Fig. 2. Dependence of the number of iterations in solving a direct and dual linear programming problem using the simplex method for $n = 50, 100, \dots, 500$ and $m = 2, 3, \dots, 7$

мым в четыре раза расширит количество оценок при помощи метода Монте-Карло.

Из рис. 2 видно, что в отличие от двойственной задачи ЛП прямая задача менее чувствительна к увеличению числа коэффициентов m . В результате, несмотря на преимущество решения двойственной задачи в начале, с ростом m она начинает все сильнее проигрывать. Кроме того, если не учитывать число итераций, необходимых для приведения опорного плана к допустимому виду, то для решения прямой задачи ЛП нужно меньше итераций, чем для решения двойственной задачи. Следовательно, ее первое приближение находится ближе к конечному решению, что изначально нивелируется необходимостью приведения симплекс-таблицы к допустимому виду, но снова проявляется при увеличении m . Так, при $m = 7$, $n = 500$ на решение двойственной задачи пришлось на 200 итераций больше, чем для решения прямой.

Утверждение. Средняя вычислительная сложность решения прямой и двойственной задачи ЛП при помощи симплекс-метода равна $O(n^{3,2}m^{0,2})$ и $O(n^3m^{0,5})$ соответственно.

Доказательство. Определим вычислительную сложность одной итерации решения задачи ЛП при помощи симплекс-метода. Число логических операций, необходимых для нахождения разрешающего элемента, будет равно сумме строк и столбцов симплекс-таблицы и составлять $(5n + 2m + 1)$. Исходя из найденного элемента, происходит преобразование матрицы методом Гаусса – Жордана, а именно:

деление разрешающей строки на разрешающий элемент — $(3n + 2m + 1)$ операций;

преобразование оставшихся элементов матрицы — $(4n - 2)(3n + 2m + 1)$ операций;

вычисление симплексного отношения — $2n$ операций;

определение значений строки функционала — $(4n + 1)(3n + 2m) + 4n$ операций.

Таким образом, общая сложность вычислений для одной итерации будет составлять порядка $(24n^2 + 16mn + 2m + 15n)$ операций или $O(n^2)$ с учетом $n > m$.

Для определения общей вычислительной сложности алгоритмов нужно найти зависимость числа итераций от n и m исходя из рис. 2. Для прямой задачи ЛП получим $n^{1,2}m^{0,1}$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99$ и для двойственной задачи ЛП — $nm^{0,5}$ с $R^2 = 0,99$. Следовательно, средняя вычислительная сложность алгоритмов будет равна произведению сложности одной итерации на найденную зависимость. Для прямой задачи ЛП она будет составлять $O(n^{3,2}m^{0,1})$, а для двойственной задачи — $O(n^3m^{0,5})$.

Однако стоит учитывать, что оценка вычислительной сложности в нотации *BigO* — это мера, отражающая в большей степени узкие места алгоритмов, которая не рассчитана на их всесторонний анализ. Поэтому ее следует рассматривать в совокупности с другими критериями и оценками. Сравним среднее время определения коэффициентов регрессии в (1) с помощью решения прямой и двойственной задачи ЛП со средним временем градиентного спуска по узловым прямым для 100 экспериментов. Из рис. 3 видно, что градиентный спуск работает быстрее как минимум в 10 раз, причем этот выигрыш растет с увеличением n (например, при $n = 500$ выигрыш в быстродействии достигает 2140 и 670 раз для решения прямой и двойственной задач ЛП соответственно). Средний выигрыш по вычислительной сложности градиентного спуска по узловым

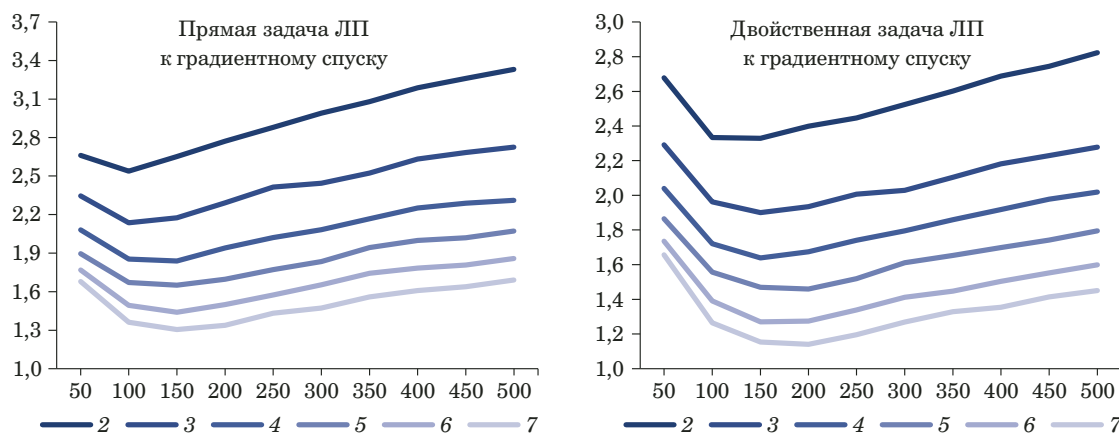


Рис. 3. Десятичный логарифм от деления среднего времени определения коэффициентов линейной регрессии путем решения прямой и двойственной задач ЛП на среднее время градиентного спуска для $n = 50, 100, \dots, 500$ и $m = 2, 3, \dots, 7$

Fig. 3. The decimal logarithm of dividing the average time of determining regression coefficients by solving a direct and dual linear programming problem by the average gradient descent time for $n = 50, 100, \dots, 500$ and $m = 2, 3, \dots, 7$

прямым относительно решения прямой и двойственной задач ЛП составляет соответственно $O(n^{1,8}m^{-1,8})$ и $O(n^{1,6}m^{-1,5})$.

Наличие локальных минимумов у графиков связано с двумя факторами. Во-первых, темп роста времени вычисления симплекс-метода относительно объема выборки n постепенно возрастает до достижения некоторого максимума, после чего начинает уменьшаться. Так, для решения прямой задачи ЛП этот максимум достигается при $n = 150 - 200$, а для двойственной задачи — при $n = 200 - 250$. Во-вторых, темп роста времени вычисления для градиентного спуска с ростом n монотонно замедляется, стремясь к единице.

Отрицательные степени у $O(m^{-1,8})$ и $O(m^{-1,5})$ свидетельствуют о том, что при фиксированном n с ростом порядка модели m эффективность градиентного спуска снижается по сравнению с решениями прямой и двойственной задач ЛП.

Меньшая степень для m у $O(n^{3,2}m^{0,1})$ по сравнению с $O(n^3m^{0,5})$ говорит о том, что увеличение порядка модели m в меньшей степени влияет на рост вычислительной сложности прямой задачи ЛП по сравнению с двойственной задачей.

Возникает вопрос, почему при числе итераций прямой задачи ЛП, меньшем, чем для двойственной (см. рис. 2), она сильнее проигрывает по быстродействию градиентному спуску с ростом n ? Это связано с ограничениями правой части, которые для двойственной задачи равны \mathbf{b} , а значит, представляют собой набор нулей и единиц. Поэтому при вычислении значений строки функционала используется меньше вычислительных ресурсов, чем для прямой задачи ЛП, так как умножение на ноль или единицу либо сохраняет значение сомножителя, либо его обнуляет. Однако этот выигрыш в быстродействии не столь значителен, например, для $n = 500$ прямая задача в среднем вычислялась медленнее в 3,2

раза при $m = 2$ и в 1,7 раза при $m = 7$. А при $n \leq 50$ различия в быстродействии становятся менее 10%. Поэтому в большинстве практических ситуаций различия в трудоемкости прямой и двойственной задач ЛП не существенны.

Заключение

Выполнена оценка вычислительной сложности алгоритмов реализации МНМ с помощью решения прямой и двойственной задач ЛП. Установлено, что оба варианта значительно проигрывают градиентному спуску по узловым прямым как в плане вычислительной сложности алгоритмов, так и по времени вычисления. Причем выигрыш градиентного спуска растет с увеличением n — в сотни и более раз. Варьирование типа распределения случайных ошибок не оказывает значительного влияния на вычислительную трудоемкость. Решения прямой и двойственной задач ЛП для выборок объема менее 50 наблюдений по быстродействию практически не различаются, с увеличением объема выборки решение двойственной задачи постепенно выигрывает по быстродействию в 2 – 4 раза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мудров В. И., Кушко В. Л. Методы обработки измерений. Квазиравноподобные оценки. — М.: Радио и связь, 1983. — 304 с.
2. Орлов А. И. Многообразие моделей регрессионного анализа (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 63 – 73. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-63-73

3. **Нелюбин А. П., Подиновский В. В.** Аппроксимация таблично заданных функций: многокритериальный подход / Журнал вычислительной математики и математической физики. 2023. Т. 63. № 5. С. 717 – 730. DOI: 10.31857/S0044466923050174
4. **Basset G., Koener R.** Asymptotic theory of least absolute error regression / Journal of the American Statistical Association. 1978. Vol. 73. N 363. P. 618 – 622.
5. **Birkes D., Dodge Y.** Alternative Methods of Regression. — John Wiley & Sons, 1993. — 239 p.
6. **Болдин М. В., Симонова Г. И., Тюрин Ю. Н.** Знаковый статистический анализ линейных моделей. — М.: Наука. Физматлит, 1997. — 288 с.
7. **Wei Xue, Wensheng Zhang, Gaohang Yu.** Least absolute deviations learning of multiple tasks / Journal of Industrial & Management Optimization. 2018. N 14(2). P. 719 – 729. DOI: 10.3934/jimo.2017071
8. **Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е.** Прикладной линейный регрессионный анализ / Пер. с болг. — М.: Финансы и статистика, 1987. — 239 с.
9. **Авдюшев В. А., Мезенцева А. Д.** Метод наименьших модулей и его эффективность при обработке измерений с ошибками различного распределения / Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 10-2. С. 68 – 76.
10. **Тырсин А. Н., Азарян А. А.** Точное оценивание линейных регрессионных моделей методом наименьших модулей на основе спуска по узловым прямым / Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2018. Т. 10. № 2. С. 47 – 56. DOI: 10.14529/mmph180205
11. **Bloomfield P., Steiger W. L.** Least Absolute Deviations: Theory, Applications, and Algorithms. — Boston – Basel – Stuttgart: Birkhauser, 1983. — 349 p.
12. **Азарян А. А.** Быстрые алгоритмы моделирования многомерных линейных регрессионных зависимостей на основе метода наименьших модулей: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург, 2018.
13. **Тырсин А. Н.** Алгоритмы спуска по узловым прямым в задаче оценивания регрессионных уравнений методом наименьших модулей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 5. С. 68 – 75. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-68-75
14. **Barrodale I., Roberts F. D. K.** An improved algorithm for discrete L1 linear approximation / SIAM Journal on Numerical Analysis. 1973. Vol. 10. P. 839 – 848.
15. **Narula S. C., Wellington J. F.** Algorithm AS108: Multiple linear regression with minimum sum of absolute errors / Applied Statistics. 1977. Vol. 26. P. 106 – 111.
16. **Armstrong R. D., Kung D. S.** Algorithm AS132: Least absolute value estimates for a simple linear regression problem / Applied Statistics. 1978. Vol. 27. P. 363 – 366.
17. **Панюков А. В., Мезал Я. А.** Параметрическая идентификация квазилинейного разностного уравнения / Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. 2019. Т. 11. № 4. С. 32 – 38. DOI: 10.14529/mmph190404
18. **Голованов О. А., Тырсин А. Н.** Регрессионный анализ данных на основе метода наименьших модулей в динамических задачах оценивания / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 5. С. 71 – 80. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-71-80
19. **Wesolowsky G. O.** A new descent algorithm for the least absolute value regression problem / Communications in Statistics, Simulation and Computation. 1981. Vol. 10. N 5. P. 479 – 491. DOI: 10.1080/03610918108812224
20. **Hawley R. W., Gallagher Jr. N. C.** On Edgeworth's method for minimum absolute error linear regression / IEEE Transactions on Signal Processing. 1994. Vol. 42. N 8. P. 2045 – 2054. DOI: 10.1109/78.301827
21. **Тырсин А. Н., Максимов К. Е.** Оценивание линейных регрессионных уравнений с помощью метода наименьших модулей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 7. С. 65 – 71.
22. **Богданова Е. Л., Соловейчик К. А., Аркина К. Г.** Оптимизация в проектном менеджменте. Линейное программирование. — СПб.: Университет ИТМО, 2017. — 165 с. <https://books.ifmo.ru/file/pdf/2252.pdf>
23. **Tukey J. W.** A Survey of Sampling from Contaminated Distribution / Contributions to Probability and Statistics. — Stanford: Stanford Univ. Press, 1960. P. 443 – 485.
24. **Хьюбер П.** Робастность в статистике / Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 304 с.
25. **Chow G. C.** Tests of equality between sets of coefficients in two linear regressions / Econometrica. 1960. Vol. 28. N 3. P. 591 – 605. DOI: 10.2307/1910133

REFERENCES

1. **Mudrov V. I., Kushko V. L.** Measurement processing methods. Quasi-plausible estimates. — Moscow: Radio i svyaz, 1983. — 304 p. [in Russian].
2. **Orlov A. I.** Diversity of the models for regression analysis (generalizing article) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2018. Vol. 84. N 5. P. 63 – 73 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-63-73
3. **Nelyubin A. P., Podinovskiy V. V.** Approximation of tabular given functions: multicriteria approach / Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2023. Vol. 63. N 5. P. 739 – 742. DOI: 10.1134/S0965542523050147
4. **Basset G., Koener R.** Asymptotic theory of least absolute error regression / Journal of the American Statistical Association. 1978. Vol. 73. N 363. P. 618 – 622.
5. **Birkes D., Dodge Y.** Alternative Methods of Regression. — John Wiley & Sons, 1993. — 239 p.
6. **Boldin M. V., Simonova G. I., Tyurin Yu. N.** Sign statistical analysis of linear models. — Moscow: Nauka. Fizmatlit, 1997. — 288 p. [in Russian].
7. **Wei Xue, Wensheng Zhang, Gaohang Yu.** Least absolute deviations learning of multiple tasks / Journal of Industrial & Management Optimization. 2018. N 14(2). P. 719 – 729. DOI: 10.3934/jimo.2017071
8. **Vuchkov I., Boyadzhieva L., Solakov E.** Applied linear regression analysis. — Moscow: Finansy i statistika, 1987. — 239 p. [Russian translation].
9. **Avdyushev V. A., Mezentseva A. D.** The method of least modules and its effectiveness in processing measurements with errors of various distributions / Izv. Vuzov. Fizika. 2012. Vol. 55. N 10 – 2. P. 68 – 76 [in Russian].
10. **Tyrstin A. N., Azaryan A. A.** Exact evaluation of linear regression models by the least absolute deviations method based on the descent through the nodal straight lines / Vestn. Yuzh.-Ural. Gos. Univ. Ser. Matem. Mekh. Fizika. 2018. Vol. 10. No. 2. P. 47 – 56 [in Russian]. DOI: 10.14529/mmph180205
11. **Bloomfield P., Steiger W. L.** Least Absolute Deviations: Theory, Applications, and Algorithms. — Boston – Basel – Stuttgart: Birkhauser, 1983. — 349 p.
12. **Azaryan A. A.** Fast algorithms for modeling multivariate linear regression dependencies based on the least modulus method. Candidate's thesis. — Yekaterinburg, 2018 [in Russian].
13. **Tyrstin A. N.** Algorithms for descending along nodal lines in the problem of estimating regression equations by the method of least modules / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 5. P. 68 – 75 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-68-75
14. **Barrodale I., Roberts F. D. K.** An improved algorithm for discrete L1 linear approximation / SIAM Journal on Numerical Analysis. 1973. Vol. 10. P. 839 – 848.
15. **Narula S. C., Wellington J. F.** Algorithm AS108: Multiple linear regression with minimum sum of absolute errors / Applied Statistics. 1977. Vol. 26. P. 106 – 111.
16. **Armstrong R. D., Kung D. S.** Algorithm AS132: Least absolute value estimates for a simple linear regression problem / Applied Statistics. 1978. Vol. 27. P. 363 – 366.
17. **Panyukov A. V., Mezal Ya. A.** Parametric identification of quasilinear difference equation / Vestn. Yuzh.-Ural. Gos. Univ.

- Ser. Matem. Mekh. Fizika. 2019. Vol. 11. N 4. P. 32 – 38 [in Russian]. DOI 10.14529/mmph190404
18. **Golovanov O. A., Tyrsin A. N.** Regression analysis of data based on the method of least absolute deviations in dynamic estimation problems / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 5. P. 71 – 80 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-71-80
 19. **Wesolowsky G. O.** A new descent algorithm for the least absolute value regression problem / *Communications in Statistics, Simulation and Computation.* 1981. Vol. 10. N 5. P. 479 – 491. DOI: 10.1080/03610918108812224
 20. **Hawley R. W., Gallagher Jr. N. C.** On Edgeworth's method for minimum absolute error linear regression / *IEEE Transactions on Signal Processing.* 1994. Vol. 42. N 8. P. 2045 – 2054. DOI: 10.1109/78.301827
 21. **Tyrsin A. N., Maksimov K. Ye.** Estimation of linear regression equations using the method of least modules / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2012. Vol. 78. N 7. P. 65 – 71 [in Russian].
 22. **Bogdanova Ye. L., Soloveychik K. A., Arkina K. G.** Optimization in project management: linear programming. — St. Petersburg: ITMO University, 2017. — 165 p. [in Russian] <https://books.ifmo.ru/file/pdf/2252.pdf>
 23. **Tukey J. W.** A Survey of Sampling from Contaminated Distribution / *Contributions to Probability and Statistics.* — Stanford: Stanford Univ. Press, 1960. P. 443 – 485.
 24. **Huber P.** Robust Statistics. — John Wiley & Sons, 1981. — 320 p.
 25. **Chow G. C.** Tests of equality between sets of coefficients in two linear regressions / *Econometrica.* 1960. Vol. 28. N 3. P. 591 – 605. DOI: 10.2307/1910133

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-88>

АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ ОРЛОВ (к 75-летию со дня рождения)

ALEXANDER IVANOVICH ORLOV (on his 75th birthday)

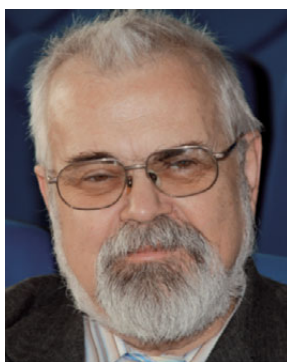
14 мая 2024 г. исполнилось 75 лет члену редколлегии нашего журнала, профессору Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана Александру Ивановичу Орлову — выдающемуся ученому в области математических и статистических методов исследования.

Александр Иванович в 1966 г. закончил с золотой медалью физико-математическую школу № 2 г. Москвы, в 1971 г. — с отличием механико-математический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. В 1976 г. он становится кандидатом физико-математических наук (по теории вероятностей и математической статистике), в 1992 г. — доктором технических наук (по применению математических методов в научных исследованиях), в 2009 г. — доктором экономических наук (по математическим и инструментальным методам экономики). С 1997 г. Александр Иванович — профессор.

А. И. Орлов создал новое направление в области математических методов исследования — статистику нечисловых данных. Предложил способ введения эмпирических и теоретических средних, доказал законы больших чисел, нашел асимптотическое поведение решений экстремальных статистических задач, предложил и изучил непараметрические оценки плотности распределения вероятности, исследовал асимптотическое распределение статистик интегрального типа. Он создал асимптотическую статистику интервальных данных. Дал характеристику средних величин с помощью шкал измерения и указал способ сведения нечетких множеств к случайным.

Александр Иванович разработал ряд новых методов в непараметрической статистике, касающихся оценивания скорости сходимости, проверки гипотез однородности и симметрии, метода наименьших квадратов и др., в параметрической статистике (оценивание параметров гамма-распределения, одношаговые оценки и др.), в многомерном статистическом анализе (регрессионный анализ, теория классификации, снижение размерности), в теории временных рядов.

Активно занимался прикладными исследованиями в экономике, менеджменте, контроллинге, тео-



рии принятия решений, технических науках, науковедении. Разработал новую парадигму математических методов исследования и на ее основе — системную нечеткую интервальную математику. Предложил теории устойчивости выводов в математических моделях, аддитивно-мультипликативную модель оценки рисков и др. Создал солидарную цифровую экономику, дающую основу новой парадигме экономической теории. Развил современную теорию экспертных оценок.

Александр Иванович Орлов организовал и руководил Всесоюзным центром статистических методов и информатики, разработавшим более 30 программных продуктов по статистическим методам управления качеством. Участвовал в государственных проектах по уничтожению химического оружия, оценке и прогнозированию инфляции, моделированию систем налогообложения, обеспечению безопасности полетов в ракетно-космической области. Являлся главным научным консультантом при разработке автоматизированной системы прогнозирования и предотвращения авиационных происшествий.

Александр Иванович разработал современные учебные курсы и учебники по прикладной статистике, эконометрике, теории принятия решений, организационно-экономическому моделированию. По данным Российского индекса научного цитирования А. И. Орлов — один из самых цитируемых ученых России по математике и экономическим наукам, автор более 700 научных публикаций, в том числе более 50 книг.

Больше 40 лет А. И. Орлов работает в редколлегии журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» и ее секции «Математические методы исследования». В нашем журнале опубликовано около 100 его статей. Он — член редколлегий и редакционных советов семи других научных журналов. Под его руководством защищено 13 диссертаций.

Редколлегия и редакция журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», коллеги и друзья сердечно поздравляют Александра Ивановича Орлова с юбилеем и желают ему доброго здоровья, успехов и творческого долголетия.

A Message from the Directors of the BIPM and the BIML World Metrology Day — 20 May 2023

Bureau
International des
Poids et
Mesures



Martin Milton
Director of the BIPM



Anthony Donnellan
Director of the BIML

We measure today for a sustainable tomorrow

Metrology, the science of measurement and its application, has always been at the forefront of technological and scientific advancements. Its impact can be seen in all aspects of society and it is omnipresent in our lives.

This year, the theme for World Metrology Day is sustainability. Accurate measurements are the basis of environmental research and policymaking because they enable us to understand and tackle complex environmental challenges such as climate change, pollution, and resource depletion. The theme of sustainability encourages us to explore how metrology contributes to improving our lives every day. For example, accurate and reliable measurements enable better monitoring of environmental parameters, better assessment of the impact of human activities, and the development of strategies that promote ecological balance. Metrology empowers us to make informed decisions, whether by quantifying carbon emissions, measuring waste, or monitoring natural habitats.

Metrology plays a critical role in carbon accounting, which can cover a wide range of activities including the accurate measurement, calculation, monitoring, reporting, and auditing of pollutants. Carbon accounting schemes and other regulatory measures for safeguarding the environment require reliable data, based on the accurate measurements of pollutants potentially present in the environment at part per billion levels.

Metrology is also of key importance because it supports the Sustainable Development Goals

(SDGs) and the efforts of the United Nations in achieving sustainable global development:

- fair and transparent trade based on legal metrology serves to improve economic conditions for us all and assists in reducing poverty;

- reliable and comparable test results are important in order to improve our health and well-being;

- effective climate action must be based on measurement technologies that quantify emissions and essential climate variables as well as monitor the effectiveness of mitigation strategies;

- measurements are essential in order to develop and monitor the technologies that ensure we have access to affordable and clean energy; and

- industrial innovation and infrastructure depend on accurate measurements for a wide range of parameters.

The theme for World Metrology Day in 2024 underscores the pivotal role that metrology plays in all these cases and reminds us of our collective responsibility to safeguard our planet.

This year also marks a new chapter in the promotion of World Metrology Day following the Resolution adopted by the 42nd Session of the UNESCO General Conference in November 2023 to grant official recognition by UNESCO to its celebration on 20th May each year. This will provide new opportunities to promote metrology, and aligns with UNESCO's mission to construct a better world through science and education.

